Nur für den Dienstgebrauch!

Reichsberichte für PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DES REICHSFORSCHUNGSRATS

VON PROF. DR. W. GERLACH

LEITER DER FACHSPARTE PHYSIK

Beihefte zur Physikalischen Zeitschrift

SCHRIFTLEITUNG: DR. LUDWIG BEWILOGUA

Alle Manuskripte und darauf bezüglichen Zuschriften sind an den Schriftleiter unter der Adresse Dr. Ludwig Bewilogua, Schriftleitung der Physikalischen Zeitschrift, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, zu senden

Nr. 4 | Ausgegeben im November 1944 Nr. 4 / Printed in Germany | 1. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

E. Rexer, Beschleunigte Polymerisation durch Bestrahlung mit γ- und Röntgenquanten. S. 111—119.

Margarete Grützmann, Die Eignung von Stoßpendeln zur Herstellung und Messung kurzer Kontaktzeiten. S. 120—125. Mit Tafel VI.

E. Rohloff, Die Kathodenflamme des Hochstromkohlebogens. S. 126—130. Mit Tafel VII.

H. Neuert, Über ein Verfahren zur Messung von Zählrohrstößen bei hohen Stoßzahlen. S. 131—138.

R. Tomaschek, Über innermolekulare Sensibilisierung von Leuchtstoffen. S. 139—140. Mit Tafel VI.

AUSLIEFERUNG DURCH S. HIRZEL VERLAG IN LEIPZIG

Behandlungsvorschrift

Die Reichsberichte sind nur für den Dienstgebrauch des Empfängers bestimmt. Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstbereichs und Verwendung zu Veröffentlichungen ist ausgeschlossen.

Die Reichsberichte sind unter gesichertem Verschluß zu halten.

Zur Veröffentlichung in den nächsten Heften der Reichsberichte wurden angenommen:

F. Wecker, Ein neues photometrisches Umformgerät. (10 Spalten. 4 Figuren.) Eingegangen am 15. Juli 1944.

Zusammenfassung

Die gebräuchlichen registrierenden Photometer zeichnen im allgemeinen nicht „Schwärzungen" $\left(S = \log \frac{I_0}{I_d}\right)$ auf, sondern „Undurchlässigkeiten" $\left(U = 1 - \frac{I}{I_0}\right)$; zwischen den Ordinatenwerten der Registrierkurven und den zugehörigen Schwärzungen bzw. den gesuchten Strahlungsintensitäten besteht kein linearer Zusammenhang. Es wird eine Anordnung beschrieben, welche durch Verwendung zweier Photoelemente und zweier Galvanometer die unmittelbare Registrierung der gesuchten Größen gestattet.

Dazu wird der Photostrom der ersten Zelle, welcher der Transparenz des Photogramms entspricht, nicht direkt registriert, sondern einem zwischengeschalteten Spiegelgalvanometer zugeführt; dessen Spiegeldrehungen steuern einen konstanten Lichtstrom über eine der Eichkurve der photographischen Schicht angepaßte Schablone, welche einen der gesuchten Größe proportionalen Teil desselben auf das zweite Photoelement gelangen läßt. Der Photostrom dieser zweiten Zelle wird nun registriert.

So wird jede Umrechnung und besonders das zeitraubende punktweise Umzeichnen der Registrierungen erspart, welches erforderlich wäre, wenn z. B. die Intensitätsverteilung einer Strahlung über die Breite einer Linie (Halbwertsbreite) gesucht wird, oder wenn integriert werden soll.

P. Schulz, Edelgasbogen. (10 Spalten, 14 Figuren.) Eingegangen 20. September 1944.

Zusammenfassung

Elektrische Entladungen in Neon, Argon, Krypton und Xenon wurden bei Drucken bis zu 36 at und Stromstärken bis 30 Amp. untersucht. Während zwischen zwei spitzen, massiven Wolframelektroden ein schmaler Bogen mit zwei hellen Brennflecken brennt, der als „elektrodenstabilisierter" Bogen zu bezeichnen ist, erscheint zwischen einer spitzen Wolframvollelektrode und einer Wendelelektrode als Kathode ein relativ breiter Bogen, dessen Form wesentlich durch die Konvektion bestimmt wird und der als Flammenbogen bezeichnet werden kann. Letzterer ist den weiteren systematischen Untersuchungen, die sich besonders mit den Entladungen in Krypton und Xenon befassen, zugrunde gelegt. Der Bogenquerschnitt nimmt fast proportional der Stromstärke zu, so daß sich Temperatur und Elektronendichte nur wenig mit der Stromstärke erhöhen. Der Gradient ist sehr gering. Nach einem relativ steilen Abfall bei geringen Stromstärken erreicht er ein flaches Minimum und steigt danach nur schwach mit der Stromstärke an. Der geringe Gradient wird auf eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte

(Fortsetzung auf 3. Umschlagseite)

REICHSBERICHTE FÜR PHYSIK

Nr. 4 1. Jahrgang

ABHANDLUNGEN

Beschleunigte Polymerisation durch Bestrahlung mit γ- und Röntgenquanten

Von Ernst Rexer

Zusammenfassung

Die Polymerisation von M.-Ester in Zimmertemperatur wird durch Bestrahlung mit γ- bzw. Röntgenquanten stark beschleunigt. Voraussetzung dafür ist reinstes Ausgangsmaterial, das unter diesen Bedingungen ohne Bestrahlung praktisch keine Polymerisation zeigt. Die Beschleunigung bei Bestrahlung wird auf eine Auswirkung der durch die γ- bzw. Röntgenquanten im Methakrylsäuremethylester ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen zurückgeführt, die dort „angeregte Moleküle" — Keime — bilden.

Die Polymerisation findet nun nicht nur während der Bestrahlung selbst, sondern auch nach beendeter Bestrahlung — Nachpolymerisation — statt. Für die Polymerisation während der Bestrahlung wird „explosionsartiger" Verlauf gefunden ähnlich peroxydbeschleunigter Polymerisation. Der Polymerisationsgrad steigt allerdings im Verlauf der Reaktion bei isothermer Durchführung der Versuche erheblich an. Die Nachpolymerisation verläuft ebenfalls „explosionsartig". Charakteristisch für die Nachpolymerisation ist eine gegenüber der Polymerisation während der Bestrahlung um etwa zwei Größenordnungen kleinere Wachstumsgeschwindigkeit. Diese ist direkt bestimmbar, da während der Nachpolymerisation keine neuen Keime gebildet werden, sondern lediglich vorhandene Ketten weiterwachsen. Aus den gewonnenen Daten ergibt sich, daß es sich bei diesem Wachstum während der Nachpolymerisation vorwiegend um Kettenverzweigung handeln muß. Die erhaltenen Polymerisate zeichnen sich durch hohes Molekulargewicht aus.

Auf die Bedeutung der kleinen Wachstumsgeschwindigkeit der Nachpolymerisation für die Eigenschaften der dabei entstehenden Polymerisate wird hingewiesen. Damit wird die gesamte Polymerisation durch Bestrahlung von Wichtigkeit, da die Nachpolymerisation mit der Polymerisation während der Bestrahlung von Beginn an parallel verläuft.

In der vorliegenden Arbeit wird über einige neue Beobachtungen zur Beschleunigung von Polymerisationsreaktionen berichtet. Ihre quantitative Erfassung ist noch unvollständig, die Versuche werden weitergeführt.

1. Einleitung

Die Polymerisation einer Reihe ungesättigter organischer Verbindungen, z. B. der Akryl-, Vinylgruppe usw., findet in Form einer Kettenreaktion statt[1]), bei welcher in einem Primärvorgang angeregte Moleküle gebildet werden — Keimbildungsreaktion. Die angeregten Moleküle wachsen unter Anlagerung neuer Moleküle und Aufrechterhaltung des Anregungszustandes zu großen Kettenlängen an — Wachstumsreaktion. Durch gegenseitige Reaktion angeregter Ketten wird schließlich unter Beseitigung des Anregungszustandes das weitere Wachstum unterbrochen — Abbruchreaktion. Es handelt sich bei dieser Polymerisationsreaktion um einen exothermen Prozeß, die Polymerisationswärme beträgt 15–30 Kcal/Mol. Die entstehenden Polymerisate sind meist sehr uneinheitliche Polymerhomologe, für die dann ein mittlerer Polymerisationsgrad angegeben wird. Charakteristisch ist weiter, daß der mittlere Polymerisationsgrad unter jeweilig konstanten Versuchsbedingungen unabhängig vom Umsatz ist, d. h. daß der jeweilig polymerisierte Anteil der Substanz stets die endgültige Kettenlänge hat, siehe z. B. für Styrol[2]). Die Wachstumsgeschwindigkeit der Ketten ist sehr groß und die Bildung eines Kettenmoleküls in 100° C in etwa 2 Minuten abgeschlossen[3]).

Die Keimbildungsreaktion erweist sich als geschwindigkeitsbestimmend für die Polymerisation und entsprechend des geringen damit verbundenen Massenanteiles der Gesamtsubstanz sind auch geringste Zusätze der verschiedensten Art in „katalytischem" Sinne für den Ablauf der Reaktion spezifisch wirksam. Diese wird dadurch teils gehemmt, teils beschleunigt. Zusätze erster Art sind als Inhibitoren bekannt und für die Herstellung und Aufbewahrung der Monomeren von

1) Polymerisationsreaktion gleich Kettenreaktion, s. G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. f. Elektrochem. u. angew. phys. Ch. **47**, 749, 1941.

2) H. Staudinger und W. Frost, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 2351, 1935.

3) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. f. phys. Ch. B. **34**, 187, 1936; **39**, 246, 1938.

Wichtigkeit. Zusätze der zweiten Art sind als Beschleuniger von größter Bedeutung. Man unterscheidet dabei 3 Gruppen von Beschleunigern:

a) Hauptvalenzmäßig abgesättigte Moleküle wie $SnCl_4$, BF_3, Peroxyde usw.
b) Freie Radikale und Atome.
c) Licht, besonders UV-Licht.

Technisch von Bedeutung sind bis heute Beschleuniger der ersten Gruppe und hier besonders Peroxyde. Kinetische Untersuchungen des Polymerisationsprozesses auf dieser Basis führten im wesentlichen zu obigen Anschauungen über die Polymerisationsreaktion[4]). Beschleuniger der zweiten Gruppe werden nur gelegentlich zu mehr wissenschaftlichen Untersuchungen herangezogen. Die unter dem Einfluß von UV-Licht beschleunigte Polymerisation scheint etwas andersartig zu verlaufen[5]). Es wurde dabei z. B. Methakrylsäure-Methylester-Dampf bestrahlt und festgestellt, daß nur bestimmte Wellenlängen des UV-Lichtes wirksam sind und daß die Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber peroxydbeschleunigten Systemen kleiner ist. Auch wurden gegenüber thermischer Polymerisation veränderte Löslichkeitseigenschaften beobachtet[6]), sowie daß die Reaktion vorwiegend an der Wand vor sich geht.

2. Beschleunigte Polymerisation durch γ-Quanten-Bestrahlung

Von Schulz[7]) wurde gezeigt, daß die thermische Polymerisation von Methakrylsäuremethylester – ferner kurz M.-Ester genannt – der besonders gut gereinigt war, unter Sauerstoffausschluß sehr gering ist. So wird z. B. bei einer 23-stündigen Wärmebehandlung solchen reinsten Esters in 100° C nur ein Umsatz von etwa $3^1/_2$ Proz. erzielt.

Der vorliegenden Arbeit liegt folgende Beobachtung zugrunde: Wird derart reinster M.-Ester in 10–20° C, bei welchen Temperaturen die thermische Polymerisation erwartungsgemäß praktisch gleich Null ist und wie auch durch Versuche besonders nachgewiesen wurde, einer Bestrahlung durch γ-Quanten ausgesetzt, so erkennt man schon nach einigen Stunden Bestrahlung und abhängig von ihrer Intensität am Viskoserwerden des M.-Esters einen Polymerisationsvorgang, der bei genügend langer Bestrahlung zum völligen Festwerden des Produktes führt. Es fällt auf, daß keinerlei Blasenbildung auftritt und daß die Gefäßwände offenbar etwas von Einfluß sind. Zur Klärung der Vorgänge wurden unter verschiedenen Versuchsbedingungen Umsatzbestimmungen und Polymerisationsgradmessungen angestellt.

a) Versuchsmethodik. Diese wurde entsprechend den Erfahrungen von Schulz[7]) gewählt. Der M.-Ester wurde besonders gereinigt, einer zweimaligen Vakuumdestillation unterworfen und unter Vakuum in die Versuchsröhrchen destilliert. Besonderer Wert wurde dabei auf Ausschluß von geringsten Resten von Sauerstoff, wegen seiner normalerweise beschleunigenden Wirkung, gelegt. Die Versuchsröhrchen bestanden aus Thüringer Geräteglas und waren bei etwa 18 mm Innendurchmesser etwa 60 mm lang. Nach Füllung der Röhrchen bis zu etwa zwei Drittel ihrer Höhe wurden sie unter Einbringen in flüssige Luft abgeschmolzen. Es wurde stets eine Reihe solcher Versuchsröhrchen gleichzeitig vorbereitet und bis zu ihrer Verwendung in einem Kühlschrank bei $-15°$ bis $-20°$ C aufbewahrt. Eine merkbare thermische Polymerisation fand hierbei nicht statt. Versuche über thermische Polymerisation in höherer Temperatur ergaben höchstens Umsätze entsprechend den von Schulz angegebenen Daten. Weitgehende Reinheit des Versuchsmaterials und Reproduzierbarkeit der damit angestellten Versuche waren damit gegeben und sichergestellt.

Die gefüllten Versuchsröhrchen wurden dann unter verschiedenen Versuchsbedingungen einer Bestrahlung durch γ-Quanten ausgesetzt. Die γ-Quantenquelle stand in Form von Radiumpräparaten bis zu 1,2 g *Ra* zur Verfügung. Nach der Bestrahlung wurden die Proben auf Umsatz und Polymerisationsgrad untersucht.

Den Umsatzbestimmungen liegt die Erfahrung zugrunde[7]), daß das Monomere in Petroläther löslich, das Polymere dagegen unlöslich ist. Bei geringem Umsatz konnte das noch flüssige Reaktionsprodukt direkt in einen Überschuß von Petroläther gegossen werden, bei größeren Umsätzen wird das meist schon feste Polymerisat zunächst in Benzol gelöst und diese Lösung dann in Petroläther gegossen, wobei ebenfalls das Polymere ausfällt.

Der Polymerisationsgrad der Polymerisate wurde viskosimetrisch – der einfachsten Me-

4) Zu diesen Anschauungen siehe z. B. H. Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen; R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I u. II, besonders die Artikel von W. Kern, G. V. Schulz und E. Trommsdorff; Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. I u. II, die Artikel von H. Staudinger, W. Kern und G. V. Schulz.

5) H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. London **163**, 511, 1934; **167**, 99, 1938. T. T. Jones und H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. London **175**, 175, 1940. H. W. Melville, T. T. Jones und R. F. Tuckett, Chem. and Ind. **59**, 267, 1940.

6) W. Heuer, Diss. Freiburg i. Br. 1929.

7) G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. f. phys. Ch. B. **50**, 305, 1941.

thode – nach Schulz[8]) ermittelt. Das Polymerisat wurde dazu für verschiedene Konzentrationen in reinstem $CHCl_3$ gelöst und die spezifische Viskosität in einem Ostwald-Viskosimeter geeigneter Dimensionierung[9]) aus $\eta_{sp} = \frac{t_l - t_0}{t_0}$ ermittelt, wobei t_l und t_0 die Ausflußzeiten für Lösung und Lösungsmittel bedeuten. Aus der spezifischen Viskosität errechnet sich die konzentrationsunabhängige Viskositätszahl $Z_\eta \equiv \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}}$, wobei c die Konzentration in g/l und K_η eine zu ermittelnde Konstante ist, die sich in guter Näherung mit den Befunden von Schulz[10]) zu 0,3 ergab. Aus der Viskositätszahl errechnet sich schließlich der mittlere Polymerisationsgrad zu $P = \frac{Z_\eta - 0{,}90 \times 10^{-2}}{0{,}59 \times 10^{-4}}$[8]).

Obige Formel erwies sich für viskosimetrische Molekulargewichts- bzw. Polymerisationsgradbestimmungen von fraktionierten und nichtfraktionierten Polymerisaten gültig in einem Bereich der Molekulargewichte von 15000 bis 900000. Darüber hinaus wird eine Molekulargewichtsbestimmung nach dieser Formel für Viskositätszahlen bis 2,0, d. h. Molekulargewichten von etwa 3500000 als noch ohne wesentlichen Fehler behaftet, angesehen[8]). Obgleich dieser große Gültigkeitsbereich der Formel für Polymerisate der verschiedensten Herstellungsart – thermisch, peroxydbeschleunigt, in Lösung, bei verschiedenem Umsatz – nachgewiesen wurde, ist es doch nicht sicher, ob die Formel auch für Polymerisate, die durch γ-Quantenbestrahlung erhalten wurden, gültig ist. Dieser Nachweis muß durch osmotische Molekulargewichtsbestimmungen, durch Messungen des Grades der Polymolekularität dieser Polymerisate, d. h. ihrer Verteilungsfunktion, sowie einiger reaktionskinetischer Konstanten betreffend Verhältnis von Wachstums- zu Abbruchgeschwindigkeit und Koppelungsgrad, die alle in die Formel eingehen, erbracht werden. Die Verwendung der viskosimetrischen Methode allein zur Molekulargewichtsbestimmung gibt hier daher Werte mehr orientierenden Charakters. Diese Daten seien deshalb nur als Durchschnittswerte bezeichnet, obgleich obige Formel die wahren mittleren Polymerisationsgradwerte liefern sollte (Mittlere – osmotisch bestimmte Werte ≦ Durchschnitts – viskosimetrisch bestimmte Werte).

Die Genauigkeit der Umsatzbestimmungen ist entsprechend Messungen an parallel durchgeführten Versuchen einer Bestrahlungsprobe etwa ± 1 Proz. Messungen an gleichartig bestrahlten Proben ergaben Abweichungen bis zu ± 5 Proz. Bei den Polymerisationsgradmessungen kommen in diesem Sinne Schwankungen von etwa ± 2 Proz. bzw. bis zu ± 10 Proz. vor.

b) Einfluß des Füllgases. Wie schon betont, wurde der M.-Ester unter Vakuum in die Versuchsröhrchen eingefüllt. Qualitative Versuche ergaben, daß dabei nicht das Vakuum als solches ausschlaggebende Versuchsbedingung ist, sondern der mehr oder minder große Gehalt an Sauerstoff. Wurden die Versuchsröhrchen mit sauerstofffreiem Stickstoff unter Atmosphärendruck gefüllt, so wurden dieselben Ergebnisse hinsichtlich der Zeitabhängigkeit des Umsatzes gefunden wie bei Vakuumfüllung. War dagegen Sauerstoff im Füllgas zugegen, wie z. B. bei Füllung mit Luft von Atmosphärendruck, so trat eine ungefähr dem Sauerstoffgehalt entsprechende Induktionsperiode auf, während der keine Polymerisation stattfand[11]). Im Gegensatz zur thermischen Polymerisation, bei welcher der Sauerstoff infolge Peroxydbildung vorwiegend beschleunigend wirkt[12]), wird der M.-Ester unter dem Einfluß der γ-Quanten erst polymerisationsfähig, wenn der Sauerstoff „verbraucht" ist.

c) Einfluß der Gefäßwand und des Gefäßwandmaterials. Wird ein Versuchsröhrchen einseitig durch ein γ-Präparat in unmittelbarer Nähe bestrahlt, so ergibt sich nach genügend langer Bestrahlungszeit folgendes phänomenologische Bild (Fig. 1). Das Polymerisat sitzt

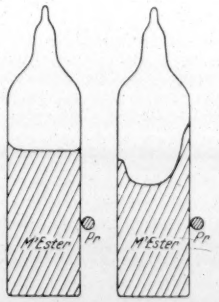


Fig. 1. Versuchsröhrchen vor und nach Bestrahlung, d. h. Polymerisation.
M'Ester = Methakrylsäure-Methylester
Pr = Ra-Präparat.

8) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Journ. f. prakt. Chem. **158**, 136, 1941.
9) G. V. Schulz, Z. f. Elektroch. u. angew. phys. Chem. **43**, 479, 1937.
10) G. V. Schulz und F. Blaschke, Journ. f. prakt. Chem. **158**, 130, 1941.
11) Siehe Anm. 4, Artikel G. V. Schulz.
12) Meunier, Colonge et Sklovsky, Chimie et Industrie **45**, 213, 1941.

vorzugsweise an der Glaswand und an der dem Präparat zugewandten Seite des Versuchsrohres. Es zeigt sich, daß der Umsatz nicht homogen im ganzen Röhrchen ist, was zusammenhängt mit

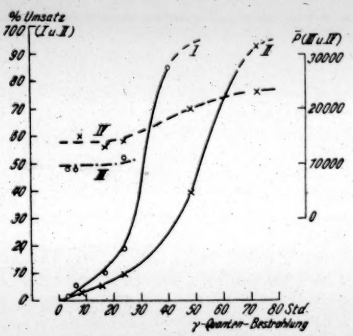


Fig. 2. Abhängigkeit des Umsatzes und Polymerisationsgrades von der Dauer der γ-Quanten-Bestrahlung.
I u. III = 1,2 g-*Ra*-Präparat
II u. IV = 0,5 g-*Ra*-Präparat.

einer hierbei örtlich verschiedenen Intensität der γ-Strahlung, sowie der spezifischen Wirkung der Versuchsgefäßwand. Zur Klarstellung des spezifischen Wandeinflusses sind Polymerisationsversuche in Röhrchen aus verschiedenen Gläsern, aus Plexiglasrohren sowie Rohren aus Zellulosetriazetat vorgesehen. Durch richtige Probeentnahme und durch geeignete experimentelle Bestrahlungsanordnung sind diese Inhomogenitäten, wie nachgewiesen, praktisch zu vernachlässigen.

d) Einfluß von Bestrahlungsdauer und -intensität. Fig. 2 gibt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Bestrahlungsdauer für Bestrahlung mit 1,2 g *Ra* (I) und mit 0,5 g *Ra* (II) wieder. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer wird also zunächst ein stetig steigender, später ein beschleunigt wachsender Umsatz gefunden. Die Bestrahlungsanordnungen waren bei beiden Versuchsreihen nicht gleich, so daß ein Einfluß der Bestrahlungsdosis auf den Umsatz höchstens qualitativ zu entnehmen ist.

Der Polymerisationsgrad, der nur teilweise gemessen wurde, ist anfänglich konstant und steigt dann erheblich an. Die Versuche wurden, wie eine Überschlagsrechnung sowie der Augenschein ergaben, praktisch isotherm durchgeführt. Der Beginn des Anstieges des Polymerisationsgrades scheint zusammenzufallen mit dem Beginn des beschleunigt wachsenden Umsatzes.

Spezielle Versuche über die Abhängigkeit des Umsatzes von der Bestrahlungsdosis ergaben, daß der erzielte Umsatz etwa umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung des γ-Strahlers vom Versuchsrohr abnimmt. Die Versuchsergebnisse waren jedoch derart, daß auch hier nur von einer qualitativen Bestätigung des Entfernungsgesetzes und damit des Einflusses der Bestrahlungsdosis gesprochen werden kann. Die Gründe dafür sollen im nächsten Abschnitt ausführlich dargelegt werden.

e) Einfluß der freiwilligen Nachpolymerisation. Gelegentlich bei Parallelversuchen oder Versuchen bestimmter zu erwartender Gesetzmäßigkeit – z. B. Entfernungsgesetz Abschnitt d) – beobachtete Unstimmigkeiten fanden ihre Erklärung darin, daß die bestrahlten Präparate eine spontane zeitabhängige, zum Teil sehr beträchtliche Nachpolymerisation zeigten. Die einmal bestrahlten Präparate, die aus mancherlei Gründen oft nicht sofort weiter untersucht werden konnten, zeigten diese Nachpolymerisation, allerdings in schwächerem Ausmaße, auch bei Aufbewahrung in Temperaturen bis −15° C. Fig. 3 gibt den Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit der Nachpolymerisation bei verschieden lang vorausgegangener γ-Quantenbestrahlung durch ein 1,2 g *Ra*-Präparat wieder. Die Nachpolymerisation fand hier definiert in etwa 15° C im Dunkeln[13]) statt. Die Geschwindigkeit der Nachpolymerisation ist, wie Fig. 3 zeigt, besonders bei kleinen durch die γ-Quantenbestrahlung erzielten Umsätzen erheblich kleiner als die Geschwindigkeit der Polymerisation während der Bestrahlung. Mit steigendem Primärumsatz nähert sich das Verhältnis Geschwindig-

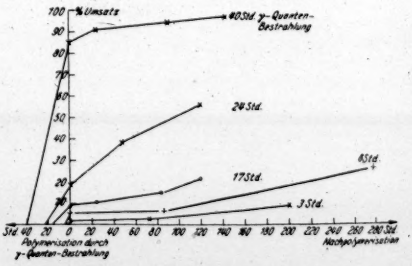


Fig. 3. Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit der Nachpolymerisation bei verschiedener vorausgegangener γ-Quanten-Bestrahlung (siehe links).

13) Nach orientierenden Versuchen ist „sichtbares" Licht auch von Einfluß auf die Polymerisationsreaktion. Quantitative Aussagen müssen einer späteren eingehenden Untersuchung vorbehalten bleiben.

keit der Nachpolymerisation zu Geschwindigkeit der Polymerisation während der Bestrahlung der Größe 1, um bei großen Primärumsätzen wieder stark abzufallen.

Zur qualitativ festgestellten Temperaturabhängigkeit der Nachpolymerisation steht ein

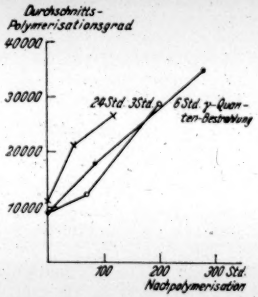


Fig. 4. Abhängigkeit des Durchschnitts-Polymerisationsgrades von der Zeit der Nachpolymerisation bei verschiedener γ-Quanten-Bestrahlung.

wichtiges quantitatives Ergebnis zur Verfügung. Ein 17 Stunden bestrahltes Versuchsrohr wurde einer Nachpolymerisation von 170 Stunden in $-5°$ C überlassen; der Gesamtumsatz betrug danach 18,6 Proz. Der Parallelversuch mit Nachpolymerisation in $+15°$ C ergab einen Umsatz von 22 Proz. Der Unterschied der Nachpolymerisation für die beiden Temperaturen wird noch deutlicher, wenn nur jener Anteil des Umsatzes betrachtet wird, welcher der Nachpolymerisation allein zuzuschreiben ist, nämlich 8,6 Proz. für $-5°$ C gegenüber 12 Proz. für $+15°$ C. Mit steigender Temperatur wird also die Nachpolymerisation ziemlich beschleunigt. Versuche einer Nachpolymerisation in höherer Temperatur sind vorgesehen.

An einem Teil der nachpolymerisierten Proben wurden Messungen des Durchschnittspolymerisationsgrades nach der genannten viskosimetrischen Methode durchgeführt. Die Versuche ergaben, wie Fig. 4 zeigt, eine starke Zunahme des Durchschnittspolymerisationsgrades mit der Zeit der Nachpolymerisation. Wichtig ist dabei, daß auch diese Nachpolymerisation, wie früher die Polymerisation während der Bestrahlung praktisch isotherm durchgeführt wurde. Trotz des nach dem Meßverfahren mehr orientierenden Charakters der Polymerisationsgradwerte dürfte entsprechend der wesentlich höheren spezifischen Viskosität gegenüber nicht nachpolymerisierten Proben sicher auch ein größeres mittleres Molekulargewicht vorliegen. In Fig. 5 ist der gefundene Durchschnittspolymerisationsgrad gegen den Umsatz aufgetragen, woraus man entnimmt, daß beide Größen in Näherung proportional miteinander gehen.

3. Beschleunigte Polymerisation durch Röntgen-Quantenbestrahlung

Eine ähnliche Beschleunigung des Polymerisationsprozesses wie durch γ-Quantenbestrahlung wird beobachtet, wenn man derartige Versuchsproben reinsten M.-Esters mit Röntgenquanten bestrahlt. Einige orientierende Versuche wurden durchgeführt[14]) mit Röntgenstrahlen von 200 und 40 kV, wobei nach einer Bestrahlungsdosis von etwa 10000 r z. B. ein Umsatz von 26 Proz. festgestellt wurde[15]). Die Erscheinung der Nachpolymerisation trat hierbei ebenfalls in starkem Ausmaße auf. Eingehendere und quantitative Versuche stehen noch aus.

4. Besprechung der Ergebnisse

a) Polymerisation durch γ-Quantenbestrahlung. Für die folgenden Betrachtungen sind die gewonnenen Ergebnisse noch in anderer Form[1])[4]) zusammengestellt. Man erhält aus den Umsatzbestimmungen sowie den gemessenen Polymerisationsgraden durch einfache Umrechnung die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} in Mol/l sec und die Keimbildungsgeschwindigkeit v_A in Mol/l sec des Polymerisationsvorganges.

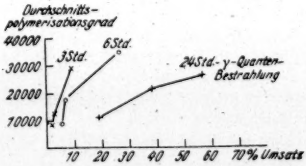


Fig. 5. Abhängigkeit des Durchschnitts-Polymerisationsgrades vom Umsatz (infolge Nachpolymerisation) bei verschiedener γ-Quanten-Bestrahlung.

Tabelle 1 gibt diese Daten zusammen mit einigen Vergleichsangaben wieder.

14) Herrn Prof. Dr. W. Wagner, Direktor der Chirurgischen Klinik Halle-Saale, danke ich für Bestrahlung von Präparaten herzlich.

15) A. Liechti, Helv. Phys. Acta **11**, 477, 1938, findet keinen Einfluß einer Röntgenbestrahlung auf die Polymerisation, was vielleicht mit „nicht genügend reiner" Ausgangssubstanz zusammenhängt.

Tabelle I

Nr.	Polymerisat gewonnen durch	Gasatmosphäre	T in °C	v_{Br} in Mol/l sec	$\bar{P}$	v_A in Mol/l sec
a	γ-Quantenbestrahlung von reinstem M.-Ester mit 1,2 g *Ra*-Präparat bestimmter Anordnung	N_2-Vakuum	15	$2{,}5 \times 10^{-5}$	10000	25×10^{-10}
b	γ-Quantenbestrahlung von reinstem M.-Ester mit 0,5 g *Ra*-Präparat bestimmter Anordnung	N_2-Vakuum	15	1×10^{-5}	14000	7×10^{-10}
c	Thermische Polymerisation reinsten M.-Esters	N_2-Vakuum	15	5×10^{-10}		
d	Thermische Polymerisation reinsten M.-Esters	Luft von atmosph. Druck	15	1×10^{-7}		
e	Nachpolymerisation von nach a) bestrahlter Substanz	N_2-Vakuum	15	3×10^{-6}	10—35000	1×10^{-10}

Die Bruttogeschwindigkeit für die Polymerisation während der Bestrahlung (Tab. 1a, b) — Mittelwert aus den Daten der Fig. 2 — ist um Größenordnungen größer wie jene für thermische Polymerisation unter N_2-Vakuum (Tab. 1c), bzw. Luft unter Atmosphärendruck (Tab. 1d) — geschätzt nach Angaben von Schulz[7]). Der Polymerisationsvorgang wird also durch die γ-Quantenbestrahlung ganz erheblich beschleunigt. Die bekannte Gesetzmäßigkeit — größere Menge von Beschleuniger ergibt größere Bruttogeschwindigkeit[7]) — ist für 1,2 g *Ra* (Tab. 1a) und 0,5 g *Ra* (Tab. 1b) qualitativ erfüllt; ebenso die damit verknüpfte Erfahrungstatsache, daß der größeren Bruttogeschwindigkeit der kleinere Polymerisationsgrad und umgekehrt zugeordnet ist (Tab. 1a, b). Dies kommt auch in den entsprechenden Keimbildungsgeschwindigkeiten zum Ausdruck.

Von Wichtigkeit ist der Befund, daß der Polymerisationsgrad bei der durch γ-Quanten beschleunigten Polymerisation zeitlich ansteigt, wobei zunächst offenbleiben muß, ob dieser Anstieg der ja nicht zu verwirklichenden reinen Bestrahlungspolymerisation oder etwa nur der Nachpolymerisation zuzuschreiben ist. Voraussetzung für den Anstieg des Polymerisationsgrades überhaupt dürfte die isotherme Durchführung der Reaktion sein.

Die Erscheinungen der Polymerisationsbeschleunigung durch γ-Quanten sind damit vergleichbar jenen einer Polymerisation unter Peroxydzusatz. Zwar findet Schulz[7]) hierfür eine Konstanz des Polymerisationsgrades, was aber damit zusammenhängen dürfte, daß diese Polymerisationsversuche nicht isotherm durchgeführt wurden. Führt man solche Polymerisationsversuche mit Peroxydzusatz wirklich isotherm durch, so wird auch hier mit steigendem Umsatz ein Ansteigen des Polymerisationsgrades gefunden[16])[17]). Wie die Polymerisation mit Peroxydbeschleunigung ist danach auch die Polymerisation unter γ-Quanteneinwirkung entsprechend Fig. 2 als eine „explosionsartig" verlaufende Reaktion zu charakterisieren[7]).

b) Nachpolymerisation. Für die Polymerisation unter γ-Quanteneinwirkung ist wie auch bei Peroxydzusatz die dauernde Nachbildung von Keimen charakteristisch, die dann unter bestimmten Gesetzmäßigkeiten meist relativ schnell zu langen Ketten auswachsen[3]). Nach beendeter Bestrahlung werden nun offenbar keine neuen Keime mehr gebildet, so daß der Nachpolymerisation ein anderer Prozeß zugrunde liegen muß. Das bei der Nachpolymerisation beobachtete Ansteigen des Umsatzes müßte danach zu einem Ansteigen des Polymerisationsgrades führen. Wie Fig. 4 zeigt, ist dies auch der Fall. Die Ergebnisse der Fig. 2, Kurve IV — Polymerisation unter Bestrahlung mit 0,5 g *Ra*-Präparat — wobei ja mit ansteigender Bestrahlungszeit automatisch eine Nachpolymerisation wirksam werden muß, bestätigen dies ebenfalls. Qualitativ besteht sogar zwischen steigendem Umsatz und wachsendem Polymerisationsgrad, wie Fig. 5 zeigt, Proportionalität. Dies spricht dafür, daß bei der Nachpolymerisation praktisch alle Ketten weiterwachsen. Die Zahl der bei der γ-Quantenbestrahlung gebildeten Makromoleküle dürfte sich also durch die Nachpolymerisation nicht ändern, was sich bei den Versuchen mit 3-, 6- bzw. 24stündiger γ-Quantenbestrahlung und einer entsprechenden Nachpolymerisation von 200, 278 bzw. 120 Stunden (Fig. 4) als gut erfüllt zeigt.

Man kann nun aus diesen Ergebnissen eine mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der Nachpolymerisation $v_{B\text{-}Nachp.}$ abschätzen. Sie ergibt

16) Nach einer privaten Mitteilung von Dr. Trommsdorff, Röhm und Haas, Darmstadt.

17) Ähnliche Befunde beschreiben R. G. W. Norrish, F. R. S. und R. R. Smith, Nature **150**, 336, 1942.

sich für die Versuchstemperatur von 15° C zu $v_{B\text{-}Nachp.} \approx 100$ Grundmoleküle/Stunde als Mittelwert für die Versuche Fig. 3. Nimmt man versuchsweise diese $v_{B\text{-}Nachp.}$ auch für das Wachstum der Ketten während der γ-Quantenbestrahlung an, so käme man z. B. im Falle 3-stündiger Bestrahlung nur zu einem Polymerisationsgrad von etwa 300, während experimentell dabei etwa 10000 beobachtet wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit während der Bestrahlung – $v_{B\text{-}Polym.}$ – muß also gegenüber $v_{B\text{-}Nachp.}$ sehr viel größer sein. Schon um rein formal in 3 Stunden zu einem Polymerisationsgrad von 10000 zu kommen, ist eine $v_{B\text{-}Polym.} \approx 3300$ Grundmoleküle/Stunde notwendig. Bei dieser Wachstumsgeschwindigkeit könnten aber innerhalb der gegebenen 3 Stunden auch nur die in den ersten Minuten gebildeten Keime zu diesen Polymerisationsgraden anwachsen, was einem gegenüber dem beobachteten viel zu kleinen Gesamtumsatz entsprechen würde. Man kann überschlagsweise annehmen, daß die $v_{B\text{-}Polym.}$ mindestens 3mal so groß sein muß, d. h. $v_{B\text{-}Polym.} \approx 10000$ Grundmoleküle/Stunde. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerisation bei γ-Quantenbestrahlung ist damit um mindestens 2 Größenordnungen größer als die der Nachpolymerisation.

Wie betont, handelt es sich bei $v_{B\text{-}Nachp.}$ im obigen Sinne um eine mittlere Geschwindigkeit der Nachpolymerisation über alle Versuche der Fig. 3. In Wirklichkeit ist $v_{B\text{-}Nachp.}$ jedoch, wie es eben Fig. 3 zeigt, vom Umsatz abhängig. Die Umsätze der Nachpolymerisation steigen bei den einzelnen „Kurven" etwas mehr als linear an, abgesehen vom Gebiet nahezu beendeter Polymerisation. Weiter zeigt auch der unmittelbare Vergleich der verschiedenen „Kurven" diese Abhängigkeit durch zunehmende Steilheit der „Kurven" mit steigendem Primärumsatz. Man kann versuchen, aus dieser Erkenntnis sämtliche „Kurven" der Fig. 3 – vielleicht nicht völlig berechtigt – zu einer einzigen Kurve über die Abhängigkeit des Umsatzes bei der Nachpolymerisation schlechthin von der Zeit zu verarbeiten, wie dies Fig. 6 wiedergibt. Die große Zahl der „Meßpunkte" zeigt lediglich die große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten, wobei das Gebiet zwischen 56 und 85 Proz. Umsatz durch Extrapolation überbrückt werden mußte. Die Fig. 6 zeigt nun wie die Kurven der Fig. 2 den Charakter eines „explosionsartigen" Verlaufes für die Nachpolymerisation. Wie bei peroxydbeschleunigter Polymerisation kommt auch bei der Nachpolymerisation dieser „explosionsartige" Charakter gegen Ende der Reaktion wegen „Behinderung" nicht völlig zum Ausdruck. Da die Zahl der Moleküle während der Nachpolymerisation praktisch konstant bleibt, der Umsatz aber zeitlich, „explosionsartig" ansteigt, so dürfte die Nachpolymerisation nicht in einem Kettenwachstum linearer Natur bestehen, sondern in einer Kettenverzweigung. Die beobachtete außerordentlich schlechte Löslichkeit stark, d. h. während langer Zeit nachpolymerisierter Polymerisate könnte in diesem Sinne verstanden werden.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die Nachpolymerisation praktisch sehr wichtig ist, da sie zu völliger Auspolymerisation der Substanz führt.

c) Zum Mechanismus der durch γ-Quanten beschleunigten Polymerisation. Der Prozeß der Nachpolymerisation findet, wie erwähnt, natürlich auch schon bei der Polymerisation während der Bestrahlung statt. In diesem beiden Prozessen Gemeinsamen ist wahrscheinlich der Befund zu verstehen, daß beide Prozesse „explosionsartig" verlaufen. Daneben besteht aber auch ein deutlicher Unterschied in den für beide Prozesse sehr verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten. Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse mögen die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen noch nicht erörtert werden, insbesondere da über den dritten Grundvorgang bei der durch γ-Quanten beschleunigten Polymerisation, die Abbruchreaktion, keinerlei Daten vorliegen.

Dagegen sei ein Vergleich der durch γ-Quanten beschleunigten Polymerisation mit andern bekannten Beschleunigungsarten, besonders auf

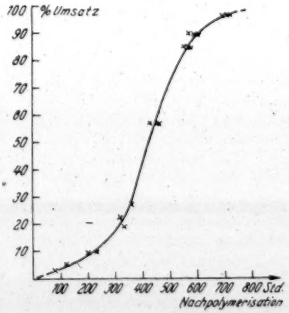


Fig. 6. Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit der Nachpolymerisation (Rechnerisches Ergebnis einer Zusammenfassung der Werte der Fig. 3).

Grund der gefundenen Wachstumsgeschwindigkeiten angestellt. Schulz[3]) errechnet bei der Polymerisation von Styrol eine Wachstumszeit von 10–100 sec für ein Molekül vom Polymerisationsgrad 1000 und Polymerisation in 1-molarer

Lösung in 100° C. Für unverdünntes Styrol läßt sich nun weiter bei Polymerisation in etwa 15° C bis zu einem Polymerisationsgrad von 10000 eine Wachstumsgeschwindigkeit $v_B \approx 2000$ bis 20000 Grundmoleküle/Stunde überschlagen, die bei M.-Ester vermutlich von ähnlicher Größe ist. Man erkennt, daß es sich dabei um eine Größe handelt, die mit der bei γ-Quantenbeschleunigung anzunehmenden – $v_{B\text{-Polym.}} \approx 10000$ Grundmoleküle/Stunde – durchaus vergleichbar ist.

Für einen dem Peroxydmechanismus ähnlichen bei der γ-Quantenpolymerisation spricht auch der Befund, daß bei geringen Umsätzen, d. h. in einem Gebiet, in dem die Nachpolymerisation noch wenig ausmacht, der Polymerisationsgrad praktisch unabhängig vom Umsatz ist – Fig. 2. Im wesentlichen werden also sofort Moleküle der endgültigen Kettenlänge gebildet, was mit den Ergebnissen von Staudinger und Frost[2]) übereinstimmt. Im selben Sinne spricht die für die γ-quantenbeschleunigte Polymerisation gefundene Beziehung, wonach mit kleinerer v_{Br} ein größerer Polymerisationsgrad verbunden ist[3]).

Die gegenüber der γ-Quantenpolymerisation um 2 Größenordnungen kleinere Wachstumsgeschwindigkeit der Nachpolymerisation hat eben hinsichtlich dieser geringen Wachstumsgeschwindigkeit gewisse Ähnlichkeit mit der von Melville[5]) untersuchten Photopolymerisation. Melville findet für Photopolymerisation eine gegenüber anderen Beschleunigungsarten sehr viel kleinere Wachstumsgeschwindigkeit und macht dafür – hypothetisch – eine andere Art der Anregung verantwortlich. Die Beobachtung schlechter Löslichkeit nachpolymerisierter Produkte[6]) deutet ebenfalls auf einen der Photopolymerisation ähnlichen Prozeß hin.

Dieses Nebeneinanderstellen von γ-Quanten und peroxydbeschleunigter Polymerisation einerseits und Nachpolymerisation und Photopolymerisation andererseits soll diese Reaktionen nicht gleichsetzen, sondern zunächst nur naheliegende Vergleiche aufzeigen. Endgültiges über die wirklichen Reaktionsmechanismen bei der durch γ-Quanten beschleunigten Polymerisation werden erst weitere quantitative Versuche ergeben. Es kommen auch neue Beobachtungen hinzu, wonach z. B. bei sehr langdauernder γ-Quantenbestrahlung eines Polymerisates eine Depolymerisation beobachtet wird.

d) Zur Natur der Einwirkung der γ-Quanten auf den Polymerisationsprozeß. Voraussetzung für eine irgendwie geartete Einwirkung der γ- bzw. Röntgenquanten auf den Polymerisationsprozeß ist ihre Absorption. Da diese in dem leichtatomigen M.-Ester sehr gering ist, so wird eine derartige direkte Wirksamkeit der γ- bzw. Röntgenquanten sehr unwahrscheinlich. Sowohl γ- wie Röntgenquanten sind nun vielfach nicht direkt, sondern indirekt in Form der durch sie in Materie ausgelösten β-Strahlung, Photo- und Rückstoßelektronen, wirksam[18]) [19]). Diese Elektronen vermögen ihrerseits zu ionisieren oder anzuregen, und zwar in einer gegenüber den primären γ- bzw. Röntgenquanten vielfach erhöhten Wirkung. Auf diese Weise dürften indirekt durch die γ- bzw. Röntgenquanten in dem M.-Ester, sei es durch Überführung des Grundmoleküls in einen radikalartigen oder in einen angeregten Zustand reaktionsfähige Moleküle entstehen. Diese stellen dann die Keime, ähnlich wie bei peroxydbeschleunigter Polymerisation, für das weitere Wachstum dar.

Für die Wirksamkeit von β-Strahlen als eigentlicher Ursache der Möglichkeit einer Keimbildung spricht der Befund über eine verstärkte Polymerisation an der Versuchsglasgefäßwand. Glas hat viele Atome größerer Masse, so daß die Intensität der Photoelektronen, die mit der Ordnungszahl des absorbierenden Atoms ansteigt, in der Nähe der Glasgefäßwand größer sein wird, wie in der M.-Estermasse selbst. Demzufolge werden dort auch mehr Keime gebildet, die Polymerisation schreitet rascher fort, und es wird sich in näherer Umgebung der Wand schneller Polymerisat bilden wie in der M.-Estermasse, so daß, wenn diese im ganzen polymerisiert und sich dabei entsprechend den verschiedenen Dichten[20]) zusammenzieht, eine schon weiter polymerisierte Schicht längs der Glaswand bis zur ursprünglichen Füllhöhe sichtbar besteht (Fig. 1). Nimmt man wirksame Elektronen von etwa 10^6 eV an, so kann man für sie näherungsweise eine Reichweite von einigen Millimetern im M.-Ester voraussehen, was qualitativ mit der Dicke jener an der Glaswand schneller gebildeten Polymerisationsschicht übereinstimmt. Im übrigen spricht die große absolute Keimbildungsgeschwindigkeit bei Polymerisation durch γ-Quantenbestrahlung (Tab. 1a), welcher für per-

18) F. L. Hopwood und J. T. Phillips, Nature **143**, 640, 1939. Dort wird festgestellt, daß Neutronen die Polymerisation anregen. Der Polymerisationsfortschritt wurde an Hand von Dichteänderungen verfolgt. Ähnlich wirksam sollen auch α-, β- und γ-Strahlen sein, ohne daß experimentelle Daten dafür gegeben werden.

19) Eine Polymerisationsanregung durch Neutroneneinwirkung wurde Verfasser Ende 1941 gelegentlich einer Besprechung von Prof. Joliot, Paris, mitgeteilt. Vom Verfasser daraufhin angestellte Versuche bestätigten dies. Die eigentliche Ursache der Beschleunigung dürften auch hier sekundäre Elektronen sein.

20) Dichte M.-Ester: monomer = 0,94; polymer = 1,18.

oxydbeschleunigte Polymerisation der sehr hohe Peroxydzusatz von etwa 10 Proz. entspräche, ebenfalls im Sinne einer Keimbildung durch die gegenüber den primären γ-Strahlen sehr viel wirksameren β-Strahlen.

Über die Art der Anregung soll nur gesagt werden, daß, nachdem eine genügend große Anregungsenergie zur Verfügung steht, diese Anregung z. B. an ganz verschiedenwertigen Stellen des Moleküls, ja auch gleichzeitig an mehreren Stellen in verschiedener Weise stattfinden könnte. Weiter vorgesehene Versuche werden dies klären und damit auch die so verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten für γ-Quanten- und Nachpolymerisation.

5. Künstliche und natürliche Makromoleküle

Künstlich und natürlich entstandene Makromoleküle unterscheiden sich in mancherlei Hinsicht[21]). Dabei liegt der Grund dafür wahrscheinlich in einem bei den natürlichen Makromolekülen andern Reaktionsmechanismus gegenüber jenem bei künstlichen Makromolekülen, dessen wesentliches Merkmal eine sehr viel kleinere Wachstumsgeschwindigkeit sein dürfte. Regelmäßigerer Bau solcher Moleküle, der wie im Falle des Naturkautschuks beim Recken zu Kristallinterferenzen Anlaß gibt, oder Polymerisate einheitlicherer bzw. einheitlicher Molekülgröße, d. h. geringe Polymolekularität, wie z. B. bei Proteinen, fänden damit eine Erklärung. Solche mit langsamerem Wachstum verbundenen Eigenschaften der Moleküle sind natürlich auch für manche Eigenschaften und das Verhalten der fertigen Polymerisate von Wichtigkeit. Es ist deshalb von Interesse, daß bei der durch γ- bzw. Röntgenquanten angeregten Polymerisation, d. h. besonders bei der Nachpolymerisation ein gegenüber der „normalen" Anfangspolymerisation wesentlich langsameres Wachstum beobachtet wird. Eine eingehende Untersuchung derartig hergestellter Polymerisate unter diesen Gesichtspunkten wird daher von besonderem Interesse sein.

21) R. Houwink, Kunststofftechnik **12**, 33, 1942.

Die Versuche waren Anfang 1943 abgeschlossen, ihre Veröffentlichung konnte aus äußeren Gründen erst heute erfolgen.

Wie betont, handelt es sich beim vorliegenden Bericht um eine unvollständige Arbeit, die der Ergänzung bedarf. Diese Ergänzung besteht in Vervollständigung der Daten in quantitativer Hinsicht, in Erweiterung der Versuche auf verschiedene Temperaturen, in Untersuchung des Verhaltens und der Eigenschaften der fertigen Polymerisate und in der Anwendung des Verfahrens auf andere Substanzen.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab das Waffenamt, Wa F I. Ihm und insbesondere Herrn Reg.-Baurat Dr. K. Diebner danke ich dafür, sowie für Unterstützung der Arbeit durch Leihgaben von Apparaturen.

Herrn Prof. Dr. H. Pose danke ich herzlichst für seine kameradschaftliche Unterstützung der Arbeit durch zahlreiche Besprechungen.

Der Fa. Röhm und Haas, Darmstadt, und insbesondere den Herren Dr. E. Trommsdorff und Dr. Esser danke ich für das freundlichst zur Verfügung gestellte Versuchsmaterial sowie Beratung in vielerlei Hinsicht bestens.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg, Direktor des K. W. I. f. Physik, Berlin-Dahlem, für die Unterstützung der Arbeit sowie dafür, daß ein Teil der Versuche in seinem Institut durch Frl. H. Stech durchgeführt werden konnte. Frl. H. Stech möchte ich für ihre mühevolle und sorgfältige Arbeit herzlich danken.

Besonderer Dank gebührt weiter Herrn Staatsrat Prof. Dr. A. Esau, Präsident der P.T.R., Berlin, für sein reges Interesse an der Arbeit, sowie Herrn Direktor Dr. H. Beuthe und Dr. K. F. Weiss für ihre freundliche Unterstützung.

Leipzig, den 15. Mai 1944

(Eingegangen 28. Juni 1944)

Die Eignung von Stoßpendeln zur Herstellung und Messung kurzer Kontaktzeiten

Von Margarete Grützmann

Mit Tafel VI

Zusammenfassung

1. Das Stoßpendelverfahren erlaubt eine Kurzzeitmessung mit einfachen Hilfsmitteln auf rein mechanischer Grundlage.
2. Wirksame Faktoren zur Veränderung der Kurzzeit sind der Kugelradius und die Ausschlagsweite. Ein weicheres Kugelmaterial führt zur Verlängerung der Stoßzeit. Die Wirkung einer Änderung der Pendellänge ist äußerst gering (C).
3. Die Meßmethode erlaubt eine stetige Variation der Kurzzeit und eignet sich daher zum Auffinden von Unstetigkeitsstellen.
4. Der Meßbereich umfaßt mit Kugeln von $\varnothing = 3$ mm bis $\varnothing = 40$ mm ein Zeitintervall von $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ bis $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ sec.

I. Einleitung, Aufgabenstellung

In den vorliegenden Versuchen ist die Eignung des Kugelstoßes zur Herstellung und Messung kurzer Kontaktzeiten geprüft worden in der Absicht, für die Untersuchung eines sehr beeinflußbaren elektrischen Vorganges eine mit einfachen Mitteln ausführbare mechanische Methode auszuarbeiten.

Den Ausgang bildet der bekannte Vorlesungsversuch (1): Ein Kugelpendel stößt gegen eine ebene Platte und schließt während der Berührung einen Stromkreis. Die Stoßzeit wird aus der übergehenden Elektrizitätsmenge $i \cdot t$ mit Hilfe eines Stoßgalvanometers ermittelt, das auf die Stoßzeiten geeicht ist.

Die üblichen Angaben über die Dauer des Kugelstoßes liegen in der Größenordnung von 10^{-4} sec. Es ist festzustellen, ob durch Veränderung der Kugelgröße und des Kugelmaterials, des Pendelausschlages und der Pendellänge ein genügendes Intervall erfaßt werden kann, um eine Kurzzeitmessung aufzubauen.

II. Versuchsanordnung

In der Anordnung Fig. 1 ist das von Pohl angegebene Schema in den Grundzügen beibehalten. Die Pendel sind leicht auszuwechseln. Ein Satz gut gehärteter Stahlkugeln von 3 bis 20 mm $\varnothing$ (bezeichnet als Kugeln $\varnothing_3$ bzw. $\varnothing_{20}$) ist mit Ösen versehen und an Lamettafäden von 400 bis 450 mm Länge teils einfach, teils bifilar aufgehängt. An den Befestigungsstellen ist der Faden doppelt genommen. Als Platte dient ein verankerter Setzhammer von 3 kg Gewicht, dessen Anschlagfläche in der Entfernung ε hinter der Ruhelage des Pendels liegt. Seine Masse ist 90mal so groß als diejenige der Kugel $\varnothing_{20}$. In der sehr sorgfältig durchgeführten Arbeit von Mintrop: „Untersuchungen über den Stoß einer Kugel gegen eine ebene Platte" (2) wird zu einer Stahlkugel von 50 mm $\varnothing$ ein Stahlblock der 5000fachen Masse genommen. Die Theorie fordert eine unendlich große Masse. Parallel zur Schwingungsebene der Pendel ist die Schwingungsbahn auf einer Tafel mit mm-Einteilung eingezeichnet, auf der bestimmte Lagen unter Angabe der Fallhöhe h und des Horizontalabstandes e von der Ruhelage markiert sind.

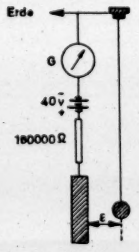


Fig. 1. Anordnung.

Die Zeiteichung des Galvanometers ist mit der Vergleichsspannung von $4 \cdot 10^{-3}$ Volt durchgeführt (gegen 40 Volt im Hauptversuch). 1 Skt. bedeutet $2{,}23 \cdot 10^{-6}$ sec.

III. Meßergebnisse aus den Untersuchungen des Kugelstoßes

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 (Abhängigkeit der Stoßzeit t vom Kugeldurchmesser $\varnothing$) sind die nachfolgenden Sätze A und B abzulesen:

A) Bei gleicher Fallhöhe der Pendel ergeben die Stoßzeiten, gegen den Kugeldurchmesser aufgetragen, eine nach dem Ursprung gerichtete Gerade.

Die Stoßzeit nimmt mit dem Kugeldurchmesser ab.

B) Die Neigung der Geraden ist von der gemeinsamen Fallhöhe abhängig und ist um so stärker, je geringer die Fallhöhe ist.

Die Stoßzeit wächst, während die Fallhöhe abnimmt.

B') An der einzelnen Kugel wird – unter den gegebenen Bedingungen – beim Übergang vom Fall aus der Horizontallage (g_{450}) zum Fall aus nächster Nähe (g_n) annähernd eine Verdopplung der Stoßzeit beobachtet[1]).

Der g_n-Punkt der Kugel $\varnothing_{40}$ ist als Bestätigungspunkt gewonnen mit einer Genauigkeit von 1,3 Proz. Die Fortsetzung der Geraden in Richtung der kleinen Durchmesser wird an späterer Stelle behandelt.

[1]) Die Fallhöhe für g_n beträgt etwa 0,5 mm.

Die Ergebnisse A und B' können verwendet werden, um den für eine geforderte Meßgenauigkeit geeigneten Kugelsatz auszuwählen. Es sei

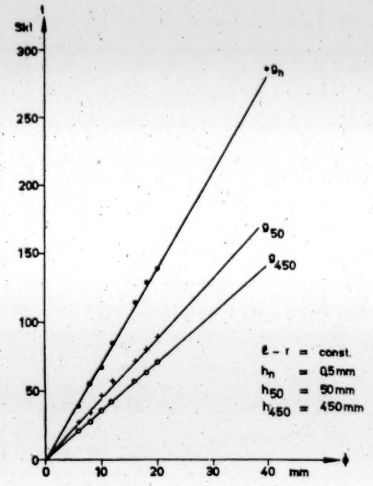


Fig. 2. Abhängigkeit der Stoßzeit vom Kugeldurchmesser bei 3 verschiedenen Fallhöhen h.

z. B. verlangt, daß die nächst größere Kugel $\frac{1}{3}$ des Bereiches der vorangehenden kleineren mit erfaßt.

Wir wählen die kleinste der bisher vermessenen Kugeln $\varnothing_6$ als kleinste Kugel des Satzes. $\varnothing_6$ umfaßt den Bereich $t = 21$ Skt. (g_{450}) bis $t = 42$ Skt. (g_n). Also muß der nächste Bereich bei 35 Skt. beginnen und reicht bis zu 70 Skt. Anschließend ergeben sich die Bereiche 58 Skt. bis 116 Skt., 97 Skt. bis 194 Skt., 162 Skt. bis 324 Skt. Zu den Anfangswerten 21, 35, 58, 97, 162 lesen wir aus g_{450} die zugehörigen Kugeldurchmesser $\varnothing = 6$, 10, 17, 27, 46 mm ab. Zur Vermeidung der Stöße großer Wucht ist es zweckmäßig, die Durchmesser der großen Kugeln in engerer Folge zu wählen.

Der Meßbereich umfaßt nicht viel mehr als eine Zehnerpotenz.

Fig. 3 zeigt die Eichkurven der Kugeln $\varnothing_{20}$ und $\varnothing_6$. Die Zeit ist in Abhängigkeit von der Fallhöhe aufgetragen. Wir erkennen zunächst die bereits in Fig. 2 enthaltene Tatsache, daß die Stoßzeit mit abnehmender Fallhöhe wächst. Auffällig ist der steile Anstieg der Kurven bei kleinen Fallhöhen. Die Anfangsenergie ist an sich gering, auf dem Wege über die Gleichgewichtslage hinaus nimmt die kleine Geschwindigkeit durch die entgegenwirkende Gravitation verhältnismäßig rasch ab, dem sanften Anstoß entspricht ein schwacher Rückstoß und ein längeres Verweilen. Fallhöhen von 1,5 mm lassen sich infolge der Pendelaufhängung noch bequem herstellen, und zwar mit Hilfe des Horizontalabstandes e des Pendels von der Ruhelage.

Dem Übergang zu Messungen mit kleinen Kugeln von $\varnothing_4$ an abwärts boten sich zunächst Schwierigkeiten. Bei Aufnahme der Eichkurven traten langzeitige Störausschläge auf (Fig. 4a). Weder die Deformation der Platte noch das Feld des geladenen Setzhammers können dafür verantwortlich gemacht werden: Sie treten auch an ungebrauchten Platten auf, und das elektrische Feld bleibt ohne Einfluß auf die Schwingungsamplitude nach dem Rückstoß. Als weitere Störungsquelle wurde eine Auswirkung der Gasreibung vermutet, so daß die Langausschläge als Folgen der Reibung von Luftströmungen anzusehen wären. Das Dämpfungsverhältnis k der freien Pendelschwingung in ruhender Luft (Fig. 5) zeigt unterhalb von $\varnothing_6$ einen Einfluß der

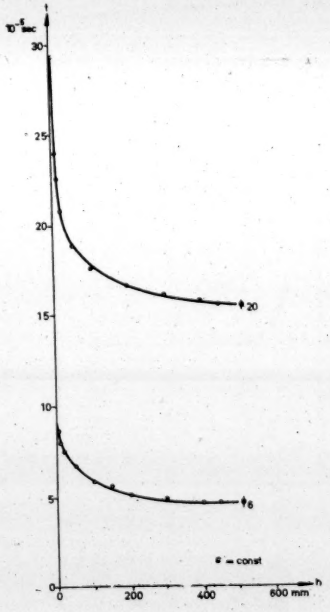


Fig. 3. Eichkurven der Kugeln $\varnothing_{20}$ und $\varnothing_6$. Abhängigkeit der Stoßzeit von der Fallhöhe h über Ruhelage.

Zur Diskussion der Fehlerquellen
Eichkurven der Kugel ø

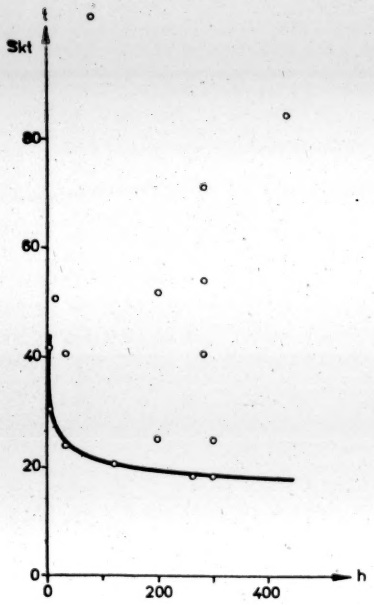


Fig. 4a. Langzeitige Störausschläge.

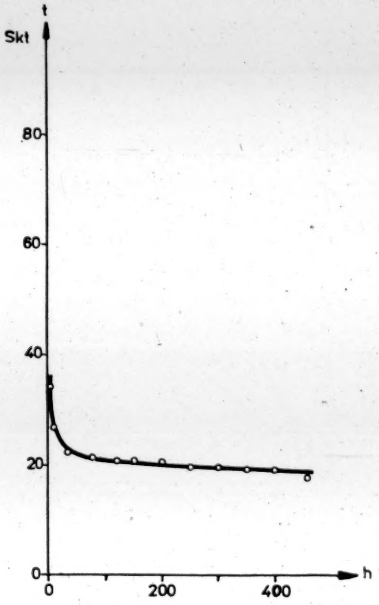


Fig. 4b. Nach Beseitigung der Fehler.

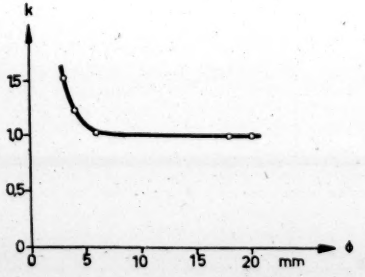


Fig. 5. Dämpfung der Kugelserie durch Luftreibung.
h Fallhöhe
t Stoßzeit in Skt.

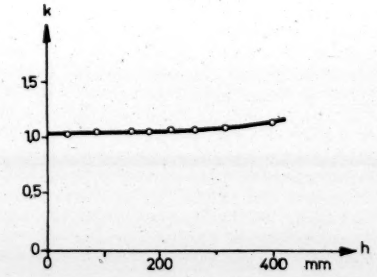


Fig. 6. Stoßdämpfung der Kugel $\varnothing_{20}$.
k Dämpfungsverhältnis
$\varnothing$ Kugeldurchmesser.

Luftreibung, der sich in einer Abnahme der Geschwindigkeit und in einer relativen Zunahme der Stoßzeit auswirken muß. Wird für den tiefsten Punkt der Bahn die durch Luftreibung verlorene Fallhöhe aus der verlorenen Fallhöhe in den Umkehrpunkten geschätzt, so wäre dort beispielsweise für $\varnothing_3$ eine Geschwindigkeit von 269 cm/sec statt von 296 cm/sec zu erwarten. Fig. 7 zeigt tatsächlich eine gleichlaufende systematische Abweichung der kurzen Stoß-

zeiten von der Geraden $t - \varnothing$, an der wegen ihrer Größe aber noch andere Faktoren beteiligt sein müssen[2]).

Die Berußung der Platte bringt eine nicht erwartete Erklärung der unregelmäßigen Lang-

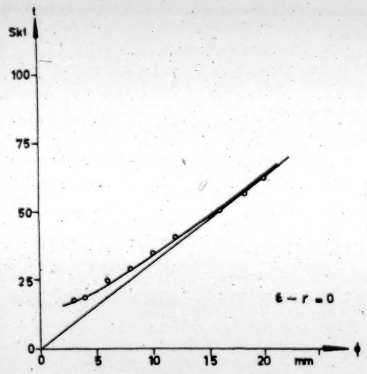


Fig. 7. Systematische Abweichung von der Hertzschen Geraden.

ausschläge (Fig. 8). Danach tritt als Fehlerquelle in beiden Versuchen ein Anstreifen des Aufhängefadens auf (*b*). Der Doppelausschlag (*a*) auf der linken Seite des Bildes ist die Folge einer langgestielten Öse an der Kugel. Die geringe Masse von $\varnothing_4$ hat die Pendelbewegung nicht mehr steuern können. Das Anprallen der Kugel nimmt der Bewegung einen beträchtlichen Teil der Wucht, die nachfolgenden Störanschläge werden schwach und daher langzeitig. Fig. 8 rechts ist nach Verkürzung der Öse aufgenommen. Durch Verschiebung der Anschlagfläche nach unten wird die Ausbuchtung des Fadens unwirksam gemacht.

Fig. 4b zeigt die Eichkurve der Kugel $\varnothing_4$ nach Beseitigung der Fehlerquellen.

Eine gewisse Vorsicht in der Anwendung der Eichkurven ist geboten, wenn die Messung Wiederholungsschläge verwenden will. Das Dämpfungsverhältnis der Stoßdämpfung ist infolge der auftretenden Deformationen keine Konstante (Fig. 6), die Ausgangslagen der Wiederholungsschläge müssen also experimentell bestimmt werden. Bei Verwendung eines harten, elastischen Aufhängedrahtes können zusätzliche Dämpfungen durch die im Draht reflektierte Welle auftreten. Ein Pendel an Stahldraht kommt aus der Horizontallage ($h = 450$ mm) nach weniger Schlägen zur Ruhe, als aus der Ausgangsstellung ($h = 140$ mm), weil sich die starke Laufwelle des ersten Stoßes erhält. Diese Erfahrungen haben zur Wahl des weichen Lamettafadens geführt, der bei sehr großen Kugeln durch eine weiche Litze ersetzt wird.

Fig. 9 zeigt die geringe Wirkung, die von einer Veränderung der Pendellänge l ausgeht. Die untere Gerade entspricht einer Pendellänge von 450 mm, die Gerade der auf 180 mm verkürzten Pendellänge ist um einen sehr kleinen Winkel nach längeren Zeiten gedreht.

Von einer Variation der Pendellänge ist für die Erweiterung des Zeitintervalls nichts zu erwarten (*C*).

Die Eigengesetzlichkeit des Pendels geht in den Stoßvorgang nicht ein. Das Pendel erfüllt lediglich die Funktion, die Richtung der Geschwindigkeit zu ändern. Die Pendellänge begrenzt die mögliche Fallhöhe. Die geringe Wirkung der Fallhöhe geht aus der Entwicklung der Hertzschen Theorie des Kugelfalles hervor.

Eine eingehende Untersuchung über die Auswirkung der Materialkonstanten ist nicht unternommen worden. Die Anwendung von Messingkugeln hat eine relative Zunahme der Stoßzeit ergeben. Ausführliche Materialuntersuchungen finden sich bei Moreau (3). Er nimmt mit einer

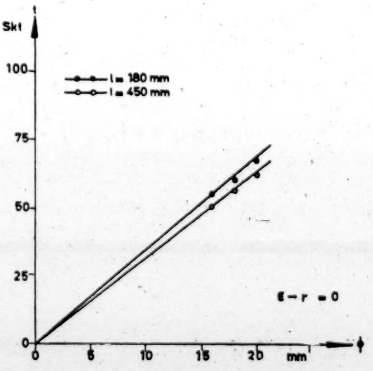


Fig. 9. Abhängigkeit der Stoßzeit von der Pendellänge l.

analogen Anordnung Härteprüfungen vor und definiert einen Koeffizienten der dynamischen Härte. Seine sehr eingehende Zergliederung des Stoßvorganges geht über das Maß dessen hinaus, was für eine Zeitmessung mit einfach beschaffi-

[2]) Moreau (3) beobachtet eine entsprechende Abhängigkeit der Härte und des Kontaktwiderstandes vom Kugelradius

baren Hilfsmitteln herangezogen werden muß. Hier genügt die Tatsache, daß das weichere Material die Stoßzeit verlängert, eine Wirkung, die bereits durch Verwendung größerer Kugeln und geringerer Ausschlagwinkel zu erreichen ist.

IV. Die Hertzsche Theorie des Kugelstoßes und ihre Anwendung auf den vorliegenden Fall

Eine leicht verständliche Form der Hertzschen Theorie wird von Mintrop (2) gegeben. Hertz (4, 5) behandelt die statische Berührung fester Körper und wendet seine Entwicklung unter bestimmten Annahmen auf den Stoß zwischen zwei Kugeln an. Die Verhältnisse sind in beiden Fällen vergleichbar, solange der Stoß keine Schwingungen in den stoßenden Körpern auslöst.

a) Formeln für Berührungskreis und Annäherung

Läßt man die eine der Kugeln unendlich groß werden, so ergeben sich aus den Hertzschen Gleichungen die von Mintrop (2) angeführten Formeln für den Halbmesser a des Berührungskreises und die Annäherung α der Kugel an die Platte (über die erste Berührungslage hinaus).

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{16} P(\delta_1 + \delta_2) r} \tag{1}$$

$$\alpha = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{16}\right)^2 P^2 \frac{(\delta_1 + \delta_2)^2}{r}}. \tag{2}$$

Die Stoßkraft P ist durch die Gleichung definiert

$$m(v' - v) = \int_i^{t'} P dt. \tag{3}$$

δ_1 und δ_2 sind Elastizitätskoeffizienten, r ist der Radius der Kugel. Das Wegintegral der Kraft ist die Arbeit, die nötig ist, um die Kugel gegen die Platte zu pressen:

$$A = \int_0^{\alpha} P d\alpha. \tag{4}$$

Nach Gleichung (2) wird $P \sim \alpha^{3/2}$, somit muß $A \sim \alpha^{5/2}$ werden. Ersetzen wir in Gleichung (1) und (2) die Stoßkraft P durch die Stoßarbeit A, so erhalten wir statt der dritten Wurzeln aus P bzw. P^2 die fünften Wurzeln aus A bzw. A^2.

$$a = \sqrt[5]{\frac{15}{32} A(\delta_1 + \delta_2) r^2} \tag{5}$$

$$\alpha = \sqrt[5]{\left(\frac{15}{32}\right)^2 A^2 \frac{(\delta_1 + \delta_2)^2}{r}}. \tag{6}$$

Wird der Stoßvorgang beim Fallen einer Kugel betrachtet, so wird A durch die Fallarbeit der Kugel geleistet.

$$A = \tfrac{4}{3} \pi r^3 \gamma h. \tag{7}$$

γ ist das spezifische Gewicht, h die Fallhöhe der Kugel.

a ist die beobachtbare Größe (vgl. Fig. 8), mit deren Hilfe sich P und α berechnen lassen. Die Größe α aber tritt in der Formel für die Stoßzeit wieder auf.

b) Ermittlung der Stoßzeit

Verstehen wir unter v_0 die Geschwindigkeit bei Beginn des Stoßes, unter $v = \frac{d\alpha}{dt}$ die Geschwindigkeit der Kugel während des Stoßes, so kann die Druckarbeit auch durch die Änderung der kinetischen Energie dargestellt werden.

$$\frac{m}{2} v_0^2 = A + \frac{m}{2} v^2. \tag{8}$$

Wir erhalten eine Beziehung

$$v_0^2 = C \alpha^{5/2} + v^2. \tag{9}$$

Im Augenblick der größten Annäherung wird $v = 0$ und

$$\alpha_{max} = \left(\frac{v_0^2}{C}\right)^{2/5} \tag{10}$$

Aus $v = \frac{d\alpha}{dt}$ ergibt sich $dt = \frac{d\alpha}{v}$.

Nach Gleichung (9) ist

$$v = \sqrt{v_0^2 - C \alpha^{5/2}}.$$

Es wird

$$dt = \frac{d\alpha}{\sqrt{v_0^2 - C \alpha^{5/2}}}. \tag{11}$$

Die Weiterführung der Rechnung ergibt:

$$T = 2{,}9432 \frac{\alpha_{max}}{v_0}. \tag{12}$$

Da $v_0 = \sqrt{2gh}$ ist, kommt die Fallhöhe h auf eine zweite Weise in die Formel für T hinein. Mit Gleichung (7) wird

$$\alpha_{max} = \sqrt[5]{\frac{\left(\frac{15}{32}\right)^2 \left(\frac{4}{3} \pi r \gamma h\right)^2 (\delta_1 + \delta_2)^2}{r}}$$

und endlich

$$T = 2{,}7288\, r \sqrt[5]{\frac{(\delta_1 + \delta_2)^2 \gamma^2}{\sqrt[10]{g}\sqrt[10]{h}}}. \tag{13}$$

Bei konstantem δ, γ und h, also bei Kugeln gleichen Materials, die aus der gleichen Höhe

herabfallen, enthält die Formel die durch den Ursprung gehende Gerade zwischen T und $\varnothing$ ($\varnothing = 2\tau$).

Sie gibt zugleich Aufschluß über die merkwürdige Indifferenz der Stoßzeit gegen die Veränderung der Pendellänge l.

$$h = l\,(1 - \cos\alpha),$$

wenn α den Winkel der Anfangslage gegen die Ruhelage bedeutet.

$$\text{Für } \alpha = \frac{\pi}{2} \text{ ist } h = l.$$

Damit wird

$$T \sim \frac{1}{\sqrt[10]{l}}.$$

Bei Verkürzung der Pendellänge von 450 mm auf 180 mm errechnet sich der Zuwachs von T auf 10 Proz. Beobachtet ist ein Zuwachs von 8 bis 9 Proz. Die Ableitung setzt aber den vollkommen elastischen Stoß und eine Platte unendlich großer Masse voraus, so daß Abweichungen zwischen Experiment und Berechnung zu erwarten sind.

V. Folgerungen aus der Theorie

An Hand der Formeln läßt sich die Frage beantworten, ob durch geeignete Versuchsbedingungen die bisher gemessenen Stoßzeiten noch zu unterschreiten sind.

Wir wählen zur Diskussion die Formel (12), von der sich nachweisen läßt, daß sie auch in der allgemeinen Hertzschen Ableitung ihre Gültigkeit behält.

$$T = \text{const}\,\frac{\alpha_{max}}{v_0}. \qquad (12)$$

v_0 ist durch die Fallhöhe bestimmt und wird für sämtliche Kugeln, wenigstens im leeren Raum, bei gleicher Anfangslage gleich groß. Damit ergibt sich, daß α_{max} klein werden muß.

a) Der allgemeine Hertzsche Ansatz für den Stoß zweier Kugeln lautet

$$\alpha = \sqrt[5]{\left(\frac{15}{32}\right)^2 A^2 (\delta_1 + \delta_2)^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}.$$

r_1, r_2 stellen die Radien der beiden Kugeln dar. Ist r_1 der Radius der fallenden Kugel, so wird aus Gleichung (7)

$$A = \tfrac{4}{3}\,\pi r_1^3 \gamma h. \qquad (7')$$

Mit $v_0 = \text{const}$ ist $h = \text{const}$ verbunden. Bei konstantem Material muß der Radius r_1 der fallenden Kugel möglichst klein werden, damit A klein wird. Ist r_1 festgelegt, so muß $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ möglichst klein werden. Das geschieht für $r_2 = \infty$.

Der Stoß zwischen Kugel und Platte gibt bereits die kürzesten Stoßzeiten.

b) Eine Änderung des Materials bzw. der Größe γ ist zwangsläufig mit einer Änderung von δ verbunden. Für $\delta_1 = \delta_2 = \delta$ wird $A^2(\delta_1 + \delta_2)^2 = 4\,A^2\delta^2$, und da $\delta = \frac{\text{const}}{E}$ ist, wird α bzw. $T \sim \sqrt[5]{\frac{\gamma^2}{E^2}}$, wobei E den Elastizitätsmodul bedeutet.

Die Bildung von $\frac{\gamma}{E}$ für Metalle und Legierungen ergibt die beiden günstigsten Werte $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ für Stahl und $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ für Silumin. Für Silumin nimmt die Stoßzeit gegen Stahl aber nur um 5 Proz. ab. Wir sind auch mit dem Material bereits an der kurzen Grenze angelangt.

c) Es bleibt nur die Verwendung noch kleinerer Kugeln oder die Verwendung von Hohlkugeln.

Ersetzen wir $\varnothing_2$ durch eine Hohlkugel von gleichem äußerem Radius und 0,5 mm Wandstärke, so läßt die Berechnung eine Verkürzung der Stoßzeit um 13 Proz. erwarten.

Literaturverzeichnis

(1) R. W. Pohl, Mechanik und Akustik. 1930. S. 73/74.
(2) H. Mintrop, Untersuchungen über den Stoß einer Kugel gegen eine ebene Platte. Forsch. Ingen. **12**, 127, 1941.
(3) Georges Moreau, Recherches sur la Durée du Choc. Ann. de Phys. **14**, 306, 1920.
(4) H. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper. Journ. f. r. u. a. Math. **92**, 156, 1882.
(5) H. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper und über die Härte. Verh. d. Ver. zur Bef. d. Gewerbefl. **61**, 449, 468, 1882.

Ainring, den 14. April 1944

(Eingegangen 1. Juli 1944)

Die Kathodenflamme des Hochstromkohlebogens.

Von Ernst Rohloff

Mit Tafel VII

Zusammenfassung

Aus Zeitlupenaufnahmen und aus einigen Feststellungen mehr orientierender Art über dynamische Wirkungen ergeben sich Hinweise auf den Mechanismus der Kathodenflamme vom Hochstromkohlebogen. Es läßt sich das Auftreten einer stark gerichteten Bewegung in der negativen Stichflamme verstehen, aber es bleiben noch ungelöste Schwierigkeiten zur Deutung des spiraligen Strahlcharakters dieser Flamme im longitudinalen Magnetfeld.

Beim Hochstromkohlebogen treten an der Anode und an der Kathode flammenartige Gebilde auf, die sog. Anoden- und Kathodenflammen. Die Anodenflammen sind schon weitgehend untersucht und als Dampfstrahlen erkannt worden, die aus der Anode hervorbrechen und durch einen mit dem Anodenfall zusammenhängenden Mechanismus auf hohe Temperatur aufgeheizt werden[1])[2]). Über die Kathodenflammen dagegen liegt nur sehr wenig Untersuchungsmaterial vor[1]).

Wie Messungen mit einer in einer früheren Arbeit[2]) beschriebenen Zeitlupenapparatur zeigten, löst sich die Kathodenflamme eines 50-Amp.-Kohlebogens nach dem Kurzschließen des Bogens von der Kathode ab und wandert (mit etwa 8 m/sec-Geschwindigkeit) von der Kathode fort. Die Kathodenflamme besteht hier also offenbar aus dem wenigen von der Kathode verdampfenden Material. Hinter dem nach dem Kurzschließen von der Kathode abgelösten Ende der Kathodenflamme erkennt man auf den Zeitlupenaufnahmen auch das infolge thermischer Trägheit kurze Zeit noch verdampfende Kathodenmaterial. Steigert man jedoch die Stromstärke über etwa 80 Amp. hinaus, so ändert die Kathodenflamme ihr Aussehen. Die 4 rechten Bilder der Fig. 3 zeigen dies und lassen deutlich den Aufbau der Kathodenflamme aus 3 Teilen erkennen. Die Kohlen stehen koaxial, die Anode kommt senkrecht von oben, die Kathode (Homogenkohle, ø 7 mm) senkrecht von unten. Um die Störungen durch die Anodenflamme zu beseitigen, wurde eine sehr dicke Anode gewählt (ø 4 cm, ebenfalls Homogenkohle). Dadurch wird die Anodenflammenbildung weitgehend unterbunden, da die Bildung der Anodenflamme abhängt von der Querschnittbelastung der Anode, während die Kathodenflamme unabhängig von den Kohledurchmessern oberhalb 80 Amp. stets in der gezeigten Form zu beobachten ist, und mit wachsender Stromstärke lediglich die Einzelheiten stärker hervortreten. Die Kathodenflamme hat in der Mitte einen besonders hellen (weißlich-grünlichen) Kern, den man auch „negative Stichflamme" nennt. Diese negative Stichflamme ist, durch einen dunklen Raum getrennt, von einem mehr rötlich leuchtenden Mantel*) umgeben. Die Grenze zwischen diesem rötlichen Mantel und dem dunklen Raum ist auffällig scharf. Wie Spektralaufnahmen von Finkelnburg[3]) zeigten, besteht dieser äußere rötliche Mantel hauptsächlich aus C_2- und CN-Molekülen, ferner zeigen sich dort stark nur die Atomlinien geringster Anregungsspannung. Es ist also die Temperatur in diesem Mantel verhältnismäßig gering. Je näher man dem Kern kommt, desto mehr finden sich Linien von Ionen geringer Ionisierungsspannung. Der Kern selbst, also die eigentliche negative Stichflamme, zeigt ein intensives kontinuierliches Spektrum vom Ultrarot bis ins ferne Ultraviolett, sowie Linien der Atome C, O und N, und zwar stark verbreitert. Die negative Stichflamme muß also eine sehr hohe Temperatur haben. Finkelnburg nimmt an, daß in der negativen Stichflamme der gesamte Elektrizitätstransport stattfindet, die negative Stichflamme also eine stark kontrahierte Säule ist. Die Ursache dafür sieht er nicht nur in der hohen Temperatur, sondern vor allem auch in dem beträchtlichen magnetischen Eigenfeld des Bogens, das eine Konzentration der Stromleitung in einem dünnen Schlauch zu bewirken sucht, entsprechend theoretischen Überlegungen von Tonks[4]).

Beobachtet man nun die Kathodenflamme in einem Bogen, bei dem (entgegen der Fig. 3) die Anode dünn gewählt ist, so daß auch eine Anodenflamme entsteht, so sieht man, daß die

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. IV F **11**, 636, 1903. C. Ramsauer und F. Wolf, Ann. d. Phys. IV F **66**, 373, 1921. W. Finkelnburg (z. T. zusammen mit H. Schluge), Zeitschr. f. Phys. **112**, 305, 1939; **113**, 562, 1939; **114**, 734, 1939; **116**, 214, 1940; **117**, 344, 1941; **119**, 206, 1942.

2) E. Rohloff, „Die Anodenflamme des Hochstromkohlebogens", Reichsberichte für Physik 1, 1944.

*) Dieser Mantel zeigt in sich noch weitere Unterteilungen, deren Deutlichkeit durch die Art der negativen Kohle beeinflußt werden kann. Doch soll hierauf nicht näher eingegangen werden, da dies für die vorliegende Untersuchung nicht wichtig ist.

3) W. Finkelnburg, Zeitschr. f. Phys. **116**, 230, 1940.

4) L. Tonks, Phys. Rev. **56**, 360, 1939.

Kathodenflamme die Anodenflamme stark beiseite drückt; es hat den Anschein, als blase die Kathodenflamme stark in die Anodenflamme hinein. Ich bin nun dieser Erscheinung nachgegangen und habe einige weitere Versuche gemacht, um die Existenz dieser Blasewirkung zu erhärten und daraus dann Schlüsse über den Mechanismus der Kathodenflamme ziehen zu können.

Hängt man in die waagerecht brennende Kathodenflamme einen Kohlestab an einem Draht als Pendel hinein (wie Fig. 1 zeigt), so sieht man, solange der Stab in dem äußeren rötlichen Mantel der Flamme hängt, keine Beeinflussung des Stabes. Bringt man den Stab aber in die negative Stichflamme, so wird er sofort in Richtung von der Kathode fort geblasen. Sperrt er dabei die ganze negative Flamme, so erlischt der Bogen sofort. Letzteres bestätigt die Ansicht Finkelnburgs, daß praktisch der ganze Stromtransport in der negativen Flamme erfolgt. Ersteres zeigt, daß eine Blaswirkung vorhanden ist, und zwar merklich nur in der negativen Stichflamme, und hier nur in Richtung von der Kathode fort. Diese Erscheinung ändert sich auch nicht, wenn man dem Kohlependel eine negative oder positive Vorspannung gibt. Ferner zeigt sich, daß die Seite des Kohlestabes, die von der Kathode her von der negativen Stichflamme getroffen wird, stark abgebaut wird, so daß sich die Kohle aushöhlt, wie die gestrichelte Linie in Fig. 1 angibt.

Läßt man (vgl. auch die Versuche unterhalb 80 Amp. von Herrn Franzmeyer) Sand durch die waagerecht brennende Kathodenflamme fallen, so sieht man auf einer daruntergelegten Auffangplatte, daß der Sand merklich nur in der negativen Stichflamme fortgeblasen wird, bei

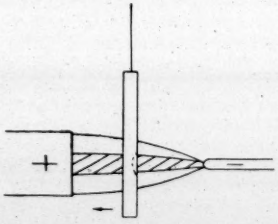


Fig. 1. Ablenkung und einseitige Zerstörung eines Kohlestabpendels durch die negative Stichflamme.

koaxialer Kohlenstellung wird er in den positiven Krater der Anode hineingeblasen, wo man ihn dann zu Quarzkugeln zusammengeschmolzen wiederfindet.

Ferner habe ich mit einer Waage die auf die Anode ausgeübte Kraft gemessen. Fig. 2 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. Die Stromführung war so angeordnet, daß eine Störung

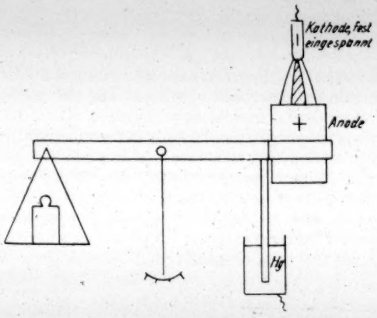


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Kraftwirkung der Kathodenflamme auf die Anode mit einer Waage.

durch elektrodynamische Kräfte möglichst vermieden war. Analoge Messungen der von einem Bogen auf eine der Elektroden ausgeübten Kräfte sind schon oft angestellt worden[5]), aber sowohl bezüglich der Ergebnisse wie ihrer Deutung findet man in den diesbezüglichen Arbeiten noch sehr von einander abweichende Angaben. Man wird deshalb auch hier nur mit Vorsicht die gemessenen Werte quantitativ werten und unmittelbar mit der Kraft identifizieren können, die von der negativen Stichflamme auf die Anode ausgeübt wird, obwohl natürlich die Anode stets noch innerhalb der Stichflamme sich befand. Immerhin dürfte diese Kraft einigermaßen richtig erfaßt sein, wofür auch spricht, daß sich aus dem oben beschriebenen Pendelversuch Kräfte von derselben Größenordnung ableiten ließen. Es ergab sich, daß die Kraftwirkung (die mit zunehmender Stromstärke cet. par. ansteigt) auf die Anode größer wurde mit kleiner werdendem Elektrodenabstand (s. Tabelle 1).

Alle diese Versuche zeigen offenbar, daß in der negativen Stichflamme Impuls transportiert und von ihr beim Auftreffen auf feste Körper ein Impulsdruck ausgeübt wird wie von einem Strom

5) W. G. Duffield, Bunham und Davis, Phil. Trans. Roy. Soc. **220**, 109, 1919; Proc. Roy. Soc. London **97**, 326, 1920; A. M. Tyndall, Phil. Mag. **40**, 780, 1920; **42**, 972, 1921; **46**, 330, 1923; E. G. Beer und A. M. Tyndall, Phil. Mag. **42**, 756, 1921; A. Sellerio, Nuov. Cim. **11**, 67, 1916; **24**, 165, 1922; Phil. Mag. **44**, 765, 1922; S. Ratner, Phil. Mag. **40**, 511, 1920. Zusammenfassende Darstellung bei R. Seeliger, Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. XIII, 3.

Tabelle I
Kraftwirkung der Kathodenflamme auf die Anode

Abstand Kathode bis Anode	Bogenstromstärke	Kraftwirkung auf die Anode
4 cm	150 Amp.	150 dyn.
2 cm	150 Amp.	350 dyn

bewegter Teilchen. Über die Masse m und die Geschwindigkeit v dieser Teilchen läßt sich natürlich eindeutig noch nichts aussagen, da in dem Impulsdruck nur das Produkt mv und außerdem noch die unbekannte Teilchenstromdichte eingeht. Nimmt man zunächst an, die Teilchen seien die von der Kathode stammenden Elektronen, und der gesamte Bogenstrom i werde in der Stichflamme von diesen Elektronen getragen, so gilt für den Bogenstrom

$$i = n \cdot e$$

und für die gemessene Kraft K auf die Anode

$$K = n \cdot m \cdot v,$$

wo n die Zahl der in der Zeiteinheit den Stichflammenquerschnitt durchfliegenden Elektronen ist. Es ist dann also

$$\frac{i}{K} = \left(\frac{e}{m}\right) \cdot \frac{1}{v}.$$

Mit $i \sim 10^2$ Amp. und $K \sim 10^2$ dyn ergibt dies $v \sim 10^8$ cm/sec, also eine Größenordnung, die immerhin mit der aus dem Kathodenfall des Hochstrombogens folgenden durchaus verträglich ist.

Weitere Aufklärung war zu erwarten aus Zeitlupenaufnahmen der Kathodenflammen unmittelbar nach dem Kurzschließen des Bogens. Ich führte zunächst derartige Untersuchungen durch mit der bereits bei der Untersuchung der Anodenflamme benutzten Anordnung[6]). Eine typische Reihe von Bildern zeigt die Fig. 3. Bemerkenswert daran sind die folgenden Feststellungen: Sofort nach dem Kurzschließen ist die negative Stichflamme verschwunden. Es bleibt der die negative Stichflamme umgebende dunkle Raum sichtbar, die scharfen Grenzen dieses dunklen Raumes nach außen hin gegen den rötlichen Mantel werden aber verwaschener, die Materie des rötlichen Mantels füllt allmählich (in etwa 10^{-3} sec) von außen hereindrängend den dunklen Raum aus. Das Ganze bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 m/sec von der Kathode fort. Der infolge thermischer Trägheit aus der Kathode noch nachströmende Dampfstrahl ist viel schmaler. Die Existenz der negativen Stichflamme und des dunklen Raumes ist also ganz offenbar an das Vorhandensein des elektrischen Stromes gebunden.

Ich bemühte mich nun, durch Verbesserung der Zeitlupe das scheinbar plötzliche Verschwinden der negativen Stichflamme nach dem Kurzschluß zeitlich aufzulösen, und es gelang dies auch mit Hilfe einer verbesserten Zeitlupenanordnung[7]). 6 Linsen wurden vor der Photoplatte nun diagonal angeordnet und entwarfen 6 Bilder des Bogens auf eine Diagonale der Photoplatte. Der Schieber, der durch eine starke Feder mit großer Geschwindigkeit vor der Photoplatte vorübergerissen wurde, besaß für jedes Bild einen besonderen Spalt. Der Abstand der Spalte voneinander war nur wenig größer als der Abstand der Bilder voneinander, so daß ein sehr kurzer Belichtungsabstand der einzelnen Bilder erzielt wurde. Die Schiebergeschwindigkeit betrug etwa 10 m/sec, und der Abstand der Spalte voneinander war $^1/_3$ mm größer als der Abstand der Bilder voneinander. Daraus ergab sich eine Belichtungsfolge von 1/30000 sec; sie könnte noch erheblich gesteigert werden durch Vergrößerung der Schiebergeschwindigkeit und dadurch, daß man den Spaltabstand um weniger als $^1/_3$ mm größer macht als den Bildabstand. Die Abbremsung des Schiebers nach der Aufnahme erfolgte durch Druckluftbremse. Der Schieber betätigte einen Schleifkontakt, der das Kurzschließen des Bogens oder andere Schaltungen im gewünschten Augenblick ermöglichte. Fig. 4 zeigt die neue Zeitlupe in einer Photoaufnahme. Wie nun Aufnahmen mit einem Kathodenstrahloszillographen zeigten, sinkt die Bogenspannung bei Kurzschluß des Bogens erst in 10^{-4} sec auf Null. Die schnelle Bildfolge der Zeitlupe gestattete daher, einige Bilder des Bogens während des Feldzusammenbruchs zu erhalten. Dabei zeigte sich, daß die negative Stichflamme um so schmaler wird, je mehr das Feld sich dem Werte Null nähert, und verschwunden ist, wenn der Wert Null erreicht ist. (Ganz entsprechend wird die negative Stichflamme schmaler bei Verminde-

6) Beschrieben in: E. Rohloff, „Die Anodenflamme des Hochstromkohlebogens", Reichsberichte für Physik 1944. Das Prinzip der Zeitlupe ist folgendes: Eine Reihe von schmalen Linsen wirft ebensoviele Bilder des Bogens nebeneinander auf eine Photoplatte. Eine starke Feder reißt einen schmalen Spalt mit großer Geschwindigkeit vor der Platte vorüber und besorgt die Belichtung der einzelnen Bilder hintereinander (Bilderabstand ~ 1/2000 sec).

7) Wie ich erst nachträglich durch das Reichspatentamt erfuhr, liegen ähnliche Linsenanordnungen wie die beiden hier konstruierten dem D.R.P. Nr. 727383 Klasse 57a, Gruppe 61 zugrunde.

rung der Stromstärke gegen 80 Amp. hin.) Es bleibt zurück nach dem Feldzusammenbruch an Stelle der negativen Stichflamme ein dunkler Raum, der dann, wie schon oben gesagt, in 10^{-3} sec von dem äußeren rötlichen Mantel ausgefüllt wird, wobei dieser Mantel deutlich nach innen drängt, sein Durchmesser also kleiner wird. (Leider kann ich keine Kopie dieser Aufnahmen geben, da die Einzelheiten beim Zusammenschrumpfen der negativen Stichflamme wenig kontrastreich sind, so daß sie nur auf der Photoplatte bei Durchleuchtung gut zu erkennen sind.) Eine Loslösung der negativen Stichflamme von der Kathode und ein Weiterwandern des losgelösten Endes von der Kathode fort, wie man es bei dem rötlichen Mantel findet, war nicht zu beobachten, woraus zu schließen ist, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Stichflamme wesentlich größer ist als die des Mantels.

Ich setzte nun den Bogen in ein homogenes longitudinales Magnetfeld, so daß also die Bogenachse einigermaßen parallel zu den magnetischen Kraftlinien verlief. Es zeigten sich Verformungen der negativen Stichflamme, die aber nicht ohne weiteres deutlich zu erkennen waren, da der Bogen anfing zu rotieren (wie man dies auch bei einem Niederstrombogen im longitudinalen Magnetfeld beobachtet). Je höher der Bogenstrom oder je stärker das Magnetfeld, desto schneller war die Rotation, wie der dabei entstehende Ton erkennen ließ. Zeitlupenaufnahmen ergaben nun sehr deutlich, daß die negative Stichflamme nicht nur rotiert, sondern sich zu Spiralen aufwickelt. Manchmal setzt die Rotation kurzzeitig aus; trotzdem bleibt die Spirale bestehen. Zeitlupenaufnahmen, bei denen dieses Aussetzen der Rotation zufällig erfaßt ist, sind wichtig, da sie zeigen, daß das spiralige Aufwinden der negativen Stichflamme unabhängig von der Rotation ist. Eine solche Aufnahme zeigt Fig. 5. Erst in den letzten 4 Bildern links in der Aufnahme setzt die Rotation wieder ein. Aus den Zeitlupenaufnahmen geht weiter hervor, daß die Spiralgänge um so enger liegen, je stärker das Magnetfeld ist.

Aus den Aufnahmen läßt sich die Ganghöhe h der Spirale ziemlich genau entnehmen. Sie ergibt sich für den 150-Amp.-Bogen in einem Feld H von 18 Gauß zu etwa 2,5 cm (1. Gang von der Kathodenspitze aus gemessen). Bleibt man nun bei der oben bereits gemachten Annahme, daß die in der Spirale strömenden Teilchen Elektronen sind, so findet man aus der bekannten Formel

$$h = \frac{2\pi v}{H} \cdot \left(\frac{m}{e}\right)$$

der Elektronenoptik für die Elektronengeschwindigkeit v wiederum die Größenordnung 10^8 cm/sec in überraschender, fast quantitativer Übereinstimmung mit dem aus der Stromstärke und der Impulskraft hierfür gefundenen Wert.

Es „scheint" sich also die negative Stichflamme so zu verhalten, als ob sie aus im Kathodenfall beschleunigten Elektronen besteht, die sich mit großer freier Weglänge in einem Kanal sehr verdünnten Gases bewegen. Unüberwindliche Schwierigkeiten macht dabei natürlich die Erklärung der erforderlichen erheblichen Gasverdünnung im Flammenkanal, die — es müßte sich immerhin um freie Elektronenweglängen von fast der Größenordnung cm handeln — bei einem freibrennenden Bogen eine ganz unwahrscheinlich hohe Gastemperatur verlangen müßte, wenn nur sie die Dichtereduktion bewirken sollte. Nun wirkt allerdings nach den schon obenerwähnten theoretischen Überlegungen von Tonks[8]) das Eigenfeld des Bogens auf den Bogen noch derart, daß die Elektronen in der Achse zusammengedrängt werden; andererseits sollen sich die positiven Ionen nach außen bewegen, wobei sie die neutralen Atome nach außen mitreißen, wodurch sogar ein „Ausblasen" des Bogens möglich sein soll[9]). Wie groß die Wirkung dieses Effektes hier ist, läßt sich kaum abschätzen. Aber für die Existenz dieses Effektes an sich — allerdings ohne daß hieraus schon quantitative Schlüsse gezogen werden können — spricht, daß das dabei nach außen getriebene, von der Kathode verdampfte Material dann den rötlichen Mantel bildet, der nach Zusammenbruch des Feldes wieder in den vorher für ihn verbotenen Raum hineindrängt, wie ja die Zeitlupenaufnahmen zeigten. Dies wird auch durch folgende Beobachtung gestützt. Nimmt man als Kathode eine Kohle mit Reinkohledocht, so tritt manchmal aus diesem Docht eine besondere Dampferuption aus, die sehr deutlich als rosa gefärbter Dampfstrahl zu erkennen ist. Dieser Strahl geht aber niemals in die Stichflamme hinein, sondern bleibt immer in dem rötlichen Mantel, obgleich sein Entstehungsort im Kathodenbrennfleck liegt. Das Spektrum dieses „Extradampfstrahles" zeigt dasselbe Spektrum wie der rötliche Mantel.

Unabhängig von den für die Deutung der im longitudinalen Magnetfeld spiraligen Strahlstruktur bestehenden noch ungelösten Schwierigkeiten wird man aber, worauf auch Herr Steenbeck in einer persönlichen Diskussion hingewiesen hatte, aus der Bestätigung der Gleichungen von Seite 128 und 129 schließen können, daß der gesamte, in der negativen Stichflamme transportierte Impuls von den

8) L. Tonks, Phys. Rev. **56**, 360, 1939.
9) L. Tonks, Trans. Electrochem. Soc. **72**, 167, 1937.

Elektronen herrührt, die mit Kathodenfallgeschwindigkeit in die Flamme eingetreten sind und so die Ursache für das Auftreten einer stark gerichteten Bewegung in der Stichflamme sind, obwohl aus der Kathode nur sehr wenig Material verdampft.

Weitere Versuche sind bereits im Gange oder in Vorbereitung und werden hoffentlich zu einer befriedigenden Aufklärung der Sachlage führen.

Herrn Professor Seeliger danke ich für Diskussionen. — Ferner schulde ich Dank den Siemens-Schuckertwerken in Nürnberg für weitgehende Unterstützung, Herrn Mechanikermeister Schulze vom Physikalischen Institut für seine Hilfe bei der Konstruktion der Zeitlupenapparatur, der Helmholtz-Gesellschaft für die Beschaffung eines Kathodenstrahloszillographen und Frau E. Horn für ihre Hilfe bei einem Teil der Messungen.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, im April 1944.

(Eingegangen 14. Juli 1944)

Über ein Verfahren zur Messung von Zählrohrstößen bei hohen Stoßzahlen

Von H. Neuert

Zusammenfassung

Zur Ausmessung der Häufigkeit von Zählrohrstößen bei kernphysikalischen Untersuchungen erscheint eine Thyratronstrommeßanordnung infolge ihrer Einfachheit besonders geeignet. Dabei wird ein der mittleren Stoßzahl entsprechender Strom an einem gebräuchlichen Strommeßinstrument (z. B. Mavometer) abgelesen. Die Einstelldauer für eine Ablesung beträgt etwa 10 sec. Durch geeignete Wahl der Schaltelemente werden schon bei verhältnismäßig kleinen Stoßzahlen Ströme von 1 mA erzielt. Das Gerät kann so eingestellt werden, daß die Stromanzeige bis zu etwa 10000 St/min innerhalb der Ablesegenauigkeit proportional zur Stoßzahl ist. Für noch höhere Stoßzahlen (bis etwa 80000 St/min) ist eine einmalige Eichung empfehlenswert. Der geradlinige Teil der Strom-Stoßzahl-Kurven kann durch eine einfache Formel ausgedrückt werden. Diese lautet $i_0 = n\left(C_2 + \frac{t}{K_1}\right) \cdot (V_a - V_B)$. Der weitere Kurvenverlauf kann mit Hilfe statistischer Betrachtungen erklärt werden. Der Meßbereich des Geräts ist durch die Entionisierungszeit des verwendeten Thyratrons (etwa 3×10^{-4} sec) und durch das Auslösungsvermögen des Zählrohrs begrenzt. Da durch einfache Umschaltung ein Zählwerk angeschlossen werden kann, kann ohne Schwierigkeit ein Stoßzahlenbereich von einigen St/min bis zu 80000 St/min ausgemessen werden.

1. Überblick über die bisher gebräuchlichen Verfahren zur Messung großer Stoßzahlen

Die Messung der Häufigkeit von Zählrohrstößen wird in den weitaus meisten Fällen mit Verstärkern vorgenommen, deren Endstufe ein Zählwerk betätigt. Beim heutigen Stand der Zählrohr- und Verstärkertechnik kann man bei den meisten Zählern mit einer Verstärker- und einer Endstufe auskommen [vgl. hierzu z. B. Rehbein (1)]. Zur Messung geringer Stoßzahlen sind die mechanischen Zählwerke noch immer unersetzlich. Der Messung großer Stoßzahlen, wie sie bei der Ausmessung starker radioaktiver Präparate in der Kernphysik und bei Untersuchungen an Lichtzählern häufig vorkommen, ist aber durch das Auflösungsvermögen der Zählwerke eine ziemlich enge Grenze gesetzt. Auch mit sehr guten Zählwerken sind Messungen von mehr als 1000 Stößen/min nur unter Anwendung beträchtlicher Korrektionen durchführbar [vgl. hierzu z. B. Volz (2)]. Daher sind in den letzten Jahren mehrfach Geräte konstruiert worden, bei denen die hohe Stoßzahl statt mit dem Zählwerk durch eine der mittleren Stoßzahl entsprechende Stromanzeige registriert wird. Die bisher vorhandenen Meßmethoden sollen im folgenden kurz zusammengestellt werden:

a) Zur Messung sehr hoher Stoßzahlen, bis zu 10^6 St./sec, wie sie bei Messungen mit Röntgenstrahlen in Zählrohren häufig auftreten, hat Trost (3) für Zählrohre mit Dampfzusatz eine Schaltung angegeben, bei der die durch den Zählrohrableitwiderstand abfließenden Ströme durch einen diesem parallel geschalteten Kondensator geeigneter Größe gemittelt werden (s. Fig. 1). Die an den Kondensatoren auftretenden mittleren Spannungen steuern den Elektronenstrom einer Verstärkerröhre (z. B. REN 904). Die Änderung der Spannung an der Anode der Röhre ist dann direkt ein Maß für die Größe des mittleren Zählrohrstromes. Der Vorteil der

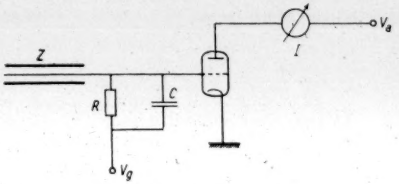


Fig. 1. Zählrohrstrommessung nach Trost.

Methode liegt in ihrer großen Einfachheit. Zu genauen Messungen muß aber die pro Stoß durch das Zählrohr fließende Ladungsmenge konstant bleiben. Es muß dazu die Zählrohrspannung sehr konstant gehalten werden.

b) Zur Auszählung größerer Stoßzahlen hat Curtiss (4) für Zähler mit Dampfzusatz ebenfalls eine integrierende Meßmethode angewandt. Die Stöße werden verstärkt und gleichgerichtet; sie laden dann einen Kondensator geeigneter Größe auf, dem ein Widerstand parallel geschaltet ist. Als Maß für die Stoßzahl wird die Spannung am Kondensator mit einem Röhrenvoltmeter gemessen. Eine ähnliche Schaltung verwenden neuerdings Arend und Schmitz (5). Gegenüber der unter 1 beschriebenen Meßmethode ist aber der Aufwand an Schaltelementen beträchtlich. Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß der Zusammenhang zwischen Stoßzahl und Spannung am Röhrenvoltmeter nicht linear ist [vgl. (5)]; die Linearität kann allerdings durch eine zusätzliche Schaltung erreicht werden (4).

c) Man kann eine Direktstromanzeige für geringe Stoßzahlen auch dadurch erhalten, daß man die Stöße, nicht wie unter 1a beschrieben, am Gitter der Verstärkerröhre, sondern am Anodenwiderstand durch einen parallel geschalteten Kondensator (etwa 100 μF) mittelt (6) (s. Fig. 2). Der Strom durch den Anodenwiderstand hängt dann von der Stoßzahl ab. Es ist dabei aber erforderlich, daß die am Anodenwiderstand auftretenden Spannungsstöße möglichst gleich sind. Dies wird in einer Schaltung von Gingrich, Evans und Edgerton (7) dadurch erzielt, daß die zunächst verstärkten Impulse durch eine weitere Stufe gleichgerichtet und dabei in gleichgroße Impulse von rechteckiger Form umgewandelt werden. Die Einstelldauer des Meßkreises beträgt etwa 30 sec, die Meßzeit also etwa 70 sec. Die Meßmethode ist nach Angabe der Autoren nur für Stoßzahlen zwischen 30 und 4000 St./min geeignet.

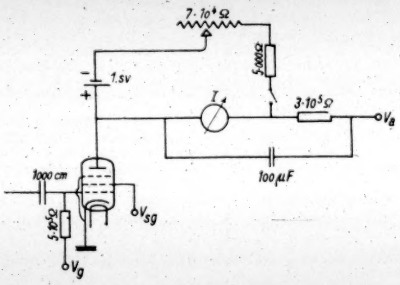


Fig. 2. Schaltung zur Messung des mittleren Anodenstroms (nach Gingrich, Evans und Edgerton).

d) Man kann auch mit Zählwerken hohe Stoßzahlen registrieren, wenn man sich darauf beschränkt, immer nur gewisse Vielfache der Stöße zu zählen (Untersetzer nach dem Akkumulationsverfahren). Solche Untersetzer sind von Teichmann (8) und Weiß (9) gebaut worden. Die Zählrohrstöße werden gleichgerichtet und laden eine Kapazität auf. Ist ein bestimmtes Aufladepotential erreicht, so entlädt sich der Kondensator, z. B. über ein Thyratron. Die Zahl der Entladungen ist dann proportional zur Zählrohrstoßzahl. Das Untersetzungsverhältnis kann durch die Veränderung der Schaltelemente variiert werden. Zu genauen Messungen muß bei dieser Methode die Stoßgröße immer genau gleich sein; dazu muß die Zählrohrspannung sehr konstant gehalten werden.

e) 1931 baute Wynn-Williams (10) den ersten Einzelstoßuntersetzer für Achtfachuntersetzung mit Thyratronröhren. Hier wird exakt nur jeder 8. Stoß dem Zählwerkkreis zugeführt. Die dabei erreichte Trennzeit betrug etwa 10^{-3} sec; d. h. ein Stoß, der rascher als 10^{-3} sec auf den vorhergehenden folgt, konnte nicht registriert werden. Neuerdings verwendet man ausschließlich Untersetzer mit Elektronenröhren, deren Auflösungsvermögen wesentlich besser ist (etwa 10^{-5} sec). Die ersten derartigen Untersetzer nach Getting und Stevenson (11) benötigten pro Untersetzerstufe vier Röhren; in neueren Schaltungen von Forsman (12) und von Reich (13) werden nur zwei Röhren benötigt. Einzelstoßuntersetzer haben gegenüber den Untersetzern nach dem Akkumulationsverfahren den wesentlichen Vorteil, daß eine konstante Stoßgröße nicht erforderlich ist. Diese muß nur eine gewisse Mindesthöhe überschreiten. Bei der Messung mit dem Zählwerk wirkt sich dann günstig aus, daß die Stöße am Ausgang des Untersetzers nicht mehr statistisch, sondern wesentlich gleichmäßiger verteilt sind. Ein Nachteil des Geräts ist der erforderliche große Aufwand an Verstärkerröhren, Kondensatoren, Widerständen usw. Um Stoßzahlen von etwa 10000 St./min zu registrieren, wird man mindestens 16fach untersetzen müssen. Dazu ist außer dem eigentlichen Verstärker und der Zählwerkendstufe ein Gerät mit mindestens acht Elektronenröhren erforderlich. Infolge des erforderlichen großen Aufwandes oder des nur geringen Meßbereiches haben die genannten Geräte in der kernphysikalischen Meßtechnik bisher nur wenig Verwendung gefunden. Es soll nun im folgenden auf ein Thyratronstrommeßverfahren hingewiesen werden, das sich bei Messungen des Verfassers mit Lichtzählern gut bewährt hat. Es hat sich gezeigt, daß dieses Verfahren auch bei großer Stoßzahl noch hinreichend genaue und bequem meßbare Ströme liefert, so daß es gerade für den bei kernphysikalischen Messungen auftretenden Stoßzahlenbereich erfolgreich verwendet werden kann.

2. Das Thyratronstrommeßverfahren

Auf die Brauchbarkeit der an sich in der Physik bekannten Thyratronstromanzeige-Schaltung für Zählrohrmessungen hat Trost (3) zuerst aufmerksam gemacht. Da die diesbezügliche Mitteilung von Trost aber wahrscheinlich nur einem geringen Teil der Interessenten zugänglich ist, sei hier etwas näher auf die Einzelheiten der Schaltung eingegangen. Das Schaltbild ist in Fig. 3 aufgezeichnet. Die Zählrohrstöße werden

unächst durch eine Verstärkerstufe verstärkt nd als positive Spannungsstöße über einen Kon- ensator c auf das Gitter einer Thyratronröhre z. B. Philips 4690) übertragen. Man muß dabei ur darauf achten, daß die Zeitkonstante des An- opplungskreises nicht unnötig groß wird (min- destens $< 10^{-4}$ sec). Man wählt die Daten etwa wie in Fig. 3 angegeben. Meist sind die positiven Spannungsstöße schon so groß, daß die Einstellung der Gittervorspannung des Thyratrons nicht kritisch ist (etwa -20 V). Der Anodenstromkreis des Thyratrons wird zunächst wie für den

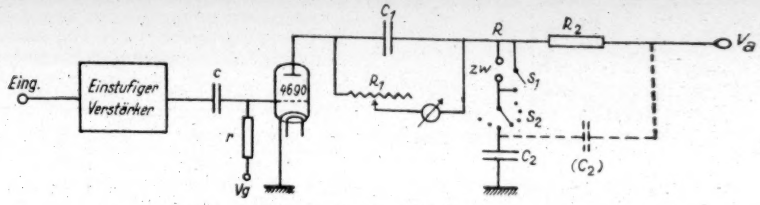


Fig. 3. Thyratronstromanzeige-Schaltung.

c	500 cm	C_2 wahlweise	0,52 μF	I	Mavometer
r	100 kΩ		0,21 μF	ZW	Zählwerk
Vg	Gitterspannung		0,087 μF	S_1	Schalter
C_1	1000 μF		0,0595 μF	S_2	Drehschalter
R_1	5 kΩ veränd.		0,0215 μF	V_a	250 V
R_2	15 kΩ		0,0105 μF		
			0,00485 μF		

ekannten Fall der Betätigung eines Zählwerks nach Jaeger und Kluge (14)] geschaltet. Der Kondensator C_2 kann auch, wie in der Fig. 3 gestrichelt angedeutet, liegen; an den Stromverältnissen im eigentlichen Strommeßkreis und n den Formeln für die Beziehung zwischen Strom und Stoßzahl wird dadurch nichts geändert. Das Thyratron zündet normalerweise bei edem Stoß und löscht, wenn die Anodenspanung unter die Brennspannung V_B des Thyratrons gesunken ist (etwa 50 Volt für die bei uns erwendete Röhre Philips 4690).

Es soll nun der Mittelwert des Thyratronstromes bestimmt und zur Messung der Teilchenahl benützt werden. Dazu wird zwischen den igentlichen Kippkreis C_2, R_2 und die Röhre ein weiterer Kreis C_1, R_1 geschaltet, wobei $C_1 \gg C_2$ ewählt wird. Bei einem Entladestoß entlädt ich C_2 über C_1 durch die Thyratronröhre; dabei ntsteht an C_1 ein geringer Spannungsabfall. In en Zeitabständen zwischen den Stößen kann ich die auf C_1 verbliebene Ladung über R_1 ausleichen und C_2 über R_2 sich wieder aufladen. Die Entladungszeit des Kreises 1 wird nun viel rößer gemacht als die des Kippkreises 2. Nach er Wiederaufladung von C_2 über R_2 ist der Kippreis mit dem Thyratron wieder ansprechbereit, bwohl am Kreis 1 noch ein geringer Spannungsbfall vorhanden ist. Im allgemeinen folgen die Stöße so rasch aufeinander, daß sich infolge der roßen Entladungszeit des Kreises 1 C_1 zwischen wei Stößen nur wenig entladen kann. Es wird lso allmählich Ladung auf C_1 angehäuft, bis inolge der steigenden Spannung an C_1 ebensoviel Ladung dauernd über R_1 abfließt, als im Zeitmittel auf C_1 angehäuft wird. Bei konstanter Stoßzahl stellt sich demnach mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wobei dann ein praktisch konstanter Strom durch R_1 fließt. Die Größe dieses Entladungsstromes ist direkt ein Maß für die Zahl der Entladungen im Zählrohr. Bei jedem Stoß wird bei diesem Meßverfahren eine konstante Ladungsmenge transportiert, die nur von C_2, R_2 und der V_a abhängt. Im Gegensatz zu dem eingangs unter 1a beschriebenen Meßverfahren von Trost hängt diese aber nicht von der Zählrohrspannung ab. Man wählt C_1 zweckmäßigerweise zu einigen 1000 μF und R_1 zu einigen 1000 Ohm. Die Anzeigeträgheit beträgt dann einige sec, die eigentliche Meßzeit 10—20 sec.

3. Zusammenhang zwischen Strom und Stoßzahl

Bei einem Strommeßverfahren wünscht man eine weitgehende Proportionalität zwischen dem gemessenen Strom i und der Zahl der Stöße n. Um zu prüfen, wie weit diese bei der beschriebenen Schaltung vorhanden ist, hat Trost bereits eine Näherungsformel für den zu erwartenden Strom in R_1 gegeben. Unter der Voraussetzung, daß nach jedem Stoß der Kondensator C_2 völlig entladen wird, bevor ein neuer Stoß erfolgt, also für Stoßzahlen $n \ll \frac{1}{R_2 \cdot C_2}$, wird

$$i = \frac{n \cdot C_2 \cdot V_a}{1 + \frac{C_2}{C_1} + C_2 \cdot R_1 \cdot n} \cdot \qquad (1)$$

Es muß allerdings in obiger Formel noch V_a durch die Differenz $V_a - V_B$ ersetzt werden, da bei jedem Entladungsstoß der Kondensator C_2 nur bis zur Brennspannung V_B des Thyratrons entladen wird. Mithin wird

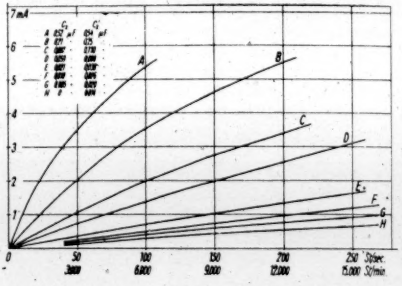
$$i = \frac{n \cdot C_2 (V_a - V_B)}{1 + \frac{C_2}{C_1} + C_2 \cdot R_1 \cdot n} . \qquad (2)$$

Nun ist praktisch immer $\frac{C_2}{C_1} \ll 1$. Mithin ist der Nenner nicht merklich von 1 verschieden, solange $n \cdot C_2 \cdot R_1 \ll 1$ ist. Für mäßige Stoßzahlen wird demnach

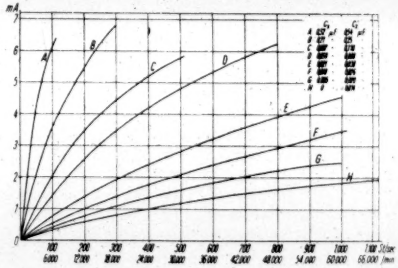
$$i = n \cdot C_2 \cdot (V_a - V_B) . \qquad (3)$$

Nach dieser Formel muß man erwarten, daß in einem weiten Stoßzahlenbereich der gemessene Strom i proportional zur Stoßzahl n ist. i ist ferner proportional zur Kapazität des Kippkreises C_2. Man kann demnach durch Verwendung verhältnismäßig großer Kondensatoren C_2 schon für geringe Stoßzahlen leicht meßbare Ströme erhalten. So wird nach Formel (3) z. B. für $C_2 = 0{,}5\ \mu F$ bei $V_a - V_B = 200$ V schon für $n = 600$ St./min ein Strom von 1 mA erzielt. Die Formeln (2) und (3) wurden nun experimentell geprüft. Die Daten des verwendeten Geräts sind in Fig. 3 angegeben. Zur Strommessung diente ein Multavi II. Das bei kleinen Stoßzahlen zum Vergleich benutzte Zählwerk hatte eine Trennzeit von $5 \cdot 10^{-3}$ sec. Als Zählrohr diente ein Zinkzähler von 70 mm Länge, 30 mm ø, 0,2 mm Drahtdurchmesser, Gasfüllung 30 mm Methylal, Betriebsspannung 1500 V, etwa 100 V über der Einsatzspannung.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt. Zunächst wurden zwei schwächere γ-Präparate mit dem Zählwerk einzeln gemessen. Die Stoßzahlen betrugen dabei maximal 1400 St./min. Die gemessenen Stoßzahlen wurden nach der von Volz (2) angegebenen Tabelle korrigiert. Dann wurden für diese Stoßzahlen die Ströme am Instrument für alle in Fig. 3 angegebenen Kapazitäten C_2 gemessen. Für die kleinen C_2 und $C_2 = 0$ konnte der Strom allerdings erst für die höheren Stoßzahlen genauer abgelesen werden. Nun wurden beide Präparate gleichzeitig aufgestellt. Die resultierende Stoßzahl war also bekannt. Der zugehörige Strom wurde gemessen. Mit dem nun bekannten Kurventeil wurden die beiden Präparate einzeln in geringerem Abstand vom Zählrohr ausgemessen. Durch gemeinsames Aufstellen der beiden Präparate wurde die Stoßzahl auf etwa 5000 St./min erhöht, der zugehörige Strom abgelesen und nun aus dem erweiterten Kurventeil zwei etwas stärkere γ-Präparate einzeln geeicht. Diese konnten dann wieder gemeinsam gemessen und damit die Stoßzahl bis zu etwa 10000 St./min erhöht, mit der erweiterten Kurve ein noch stärkeres γ-Präparat geeicht werden, usw. Die Messungen wurden bis zu etwa 70000 St./min durchgeführt. Das Resultat zeigen die Fig. 4a und b. Diese Kurven geben also den Zusammenhang zwischen der primären Stoßzahl im Zählrohr und dem Strom der vom Zählkreis aufgenommenen Stöße.



a



b

Fig. 4. Zusammenhang zwischen Strom und Stoßzahl.
a und b

	C_2	C_2'
A	0,52 μF	0,54 μF
B	0,21 μF	0,23 μF
C	0,87 μF	0,11 μF
D	0,59 μF	0,08 μF
E	0,021 μF	0,038 μF
F	0,010 μF	0,026 μF
G	0,005 μF	0,020 μF
H	0 μF	0,0143 μF

Einfügung bei der Korrektur: (Eingegangen 5. Oktober 1944.)

Neuerdings ergab sich die Möglichkeit, ein erheblich einfacheres Eichverfahren zu verwenden. Mit Hilfe einer zur Verfügung stehenden starken Neutronenquelle konnten stärkere radio-

aktive Präparate geeigneter Substanzen (z. B. radioaktives Mangan) hergestellt werden, deren gut bekanntes zeitliches Abklingen mit dem beschriebenen Gerät verfolgt, z. B. mit einem mA-Schreiber aufgezeichnet wurden. Waren die Stoßzahlen genügend weit abgesunken, so wurden diese dann außerdem mit dem Zählwerk ausgemessen. Aus der bekannten Halbwertszeit konnten dann die zu den vorhergegangenen Zeiten primär vorhandenen Stoßzahlen errechnet und mit den gemessenen Stromwerten in Beziehung gebracht werden.

4. Diskussion der Eichkurven

Offensichtlich sind die größeren Kapazitäten C_2 zur Messung geringer Stoßzahlen, die kleinen Kapazitäten zur Messung großer Stoßzahlen geeignet. Man sieht, daß man auch für den Fall $C_2 = 0$ bei großen Stoßzahlen bequem ablesbare Stromstärken erhält. Alle Kurven zeigen in ihrem ersten Teil im Rahmen der Meßgenauigkeit Linearität, also Proportionalität zwischen Strom und Stoßzahl. Mit steigender Stoßzahl bleibt der gemessene Strom dann immer mehr hinter der Proportionalität zurück, bei größeren C_2 rascher, bei kleineren C_2 und $C_2 = 0$ langsamer. Praktisch, d. h. innerhalb der Ablesegenauigkeit kann man die Kurve für $C_2 = 0$ bis zu etwa 10000 St./min als linear ansehen.

Ein Vergleich der gemessenen mit den aus Formel (2) berechneten Stromstärken zeigt, daß die gemessenen Stromstärken nur für Kapazitäten $C_2 > 0{,}2\ \mu F$ und nur im ersten, geradlinigen Teil mit den berechneten Werten innerhalb der Ablesegenauigkeit übereinstimmen. Für $C_2 < 0{,}2\ \mu F$ sind die gemessenen Stromstärken im linearen Bereich meist beträchtlich größer als erwartet: So würde man z. B. für 30000 St./min bei $C_2 = 0{,}01\ \mu F$ in unserem Falle gerade 1 mA erwarten, während 2,1 mA gemessen werden (Kurve F). Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß neben der aus dem Kondensator C_2 abfließenden Ladungsmenge auch die in der Entladungszeit t durch R_2 fließende Ladungsmenge berücksichtigt werden muß. Die Entladungszeit t ist dabei bestimmt durch die Entionisierungszeit des Thyratrons. Die Formel (2) ist daher zu ersetzen durch

$$i = \frac{n \cdot \left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right) \cdot (V_a - V_B)}{1 + \frac{C_2 + t/R_2}{C_1} + \left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right) \cdot R_1 \cdot n}. \qquad (4)$$

bzw. für kleinere Stoßzahlen n durch

$$i = n \cdot \left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right) \cdot (V_a - V_B). \qquad (5)$$

Wählt man $C_2 = 0$, so mißt man nur den durch R_2 fließenden Strom. Nach Formel (4) ist dieser

$$i = \frac{n \cdot t \cdot (V_a - V_B)}{R_2 + \frac{t}{C_1} + n \cdot t \cdot R_1}. \qquad (6)$$

In diesen Formeln ist allerdings die Entladungszeit t noch unbekannt. Man kann nun aus den ersten, ungefähr geradlinigen Teilen der gemessenen Kurven, insbesondere aus denen für die kleineren C_2, die Größe von $C_2 + \frac{t}{R_2}$ und damit auch t wenigstens näherungsweise ermitteln. Die so gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Brenndauer des Thyratrons ist demnach von der Größe $2\text{—}3 \cdot 10^{-4}$ sec; sie nimmt mit C_2, also mit der Stoßgröße etwas zu [vgl. hierzu auch Trost (3)]. Für nicht zu große n tritt Proportionalität mit $C_2 + \frac{t}{R_2}$ auf; es ist daher zweckmäßig, C_2 und $\frac{t}{R_2}$ zu einer neuen Größe $C_2' = C_2 + \frac{t}{R_2}$ zusammenzufassen.

Tabelle I

	n	i' gem.	$C_2 + t/R_2$	t/R_2	t
D	30 St/sec	0,48 mA	$8{,}0 \cdot 10^{-3}\ \mu F$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	$3{,}15 \cdot 10^{-4}$ sec
E	30 St/sec	0,23 mA	$3{,}8 \cdot 10^{-3}\ \mu F$	$1{,}76 \cdot 10^{-8}$	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$ sec
F	60 St/sec	0,32 mA	$2{,}6 \cdot 10^{-3}\ \mu F$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$ sec
G	70 St/sec	0,30 mA	$2{,}1 \cdot 10^{-3}\ \mu F$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$ sec
H	70 St/sec	0,20 mA	$1{,}43 \cdot 10^{-3}\ \mu F$	$1{,}43 \cdot 10^{-8}$	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$ sec

Die Entladungszeit t des Thyratrons bestimmt auch die Grenzen des Verwendungsbereichs der Meßmethode. Wie schon bemerkt, bleiben alle Kurven für wachsende n hinter der Proportionalität zurück. Der Grund hierfür liegt im begrenzten Auflösungsvermögen des Kippkreises (für die größeren C_2), bzw. des Thyratrons (für die kleineren C_2 und $C_2 = 0$). Bei steigender Stoßzahl kommt es immer häufiger vor, daß zwischen zwei Stößen der Kondensator C_2 nicht wieder auf die volle Spannung V_a aufgeladen wird, daß damit der zweite Stoß nicht oder nicht mit dem vollen Ladungsbetrag zum Gesamtstrom beiträgt. Es soll nun versucht werden, diese Erscheinung

durch statistische Betrachtungen zu erfassen. Für jede Zählrohrregistriervorrichtung ist eine Trennzeit τ charakteristisch. Darunter wird die Zeit, vom Beginn eines Stoßes an gerechnet, verstanden, nach der die vor dem Stoß herrschenden elektrischen Verhältnisse annähernd wieder hergestellt sind. Die Registriervorrichtung ist z. B. bei Zählungen mit Zählwerken erst nach der Zeit τ nach einem Stoß wieder ansprechbereit. Setzt ein zweiter Stoß nach einer Zeitspanne $\Delta\tau < \tau$ ein, so wird der zweite Stoß nicht mitgezählt, verlängert aber die Wiederherstellungszeit τ um $\Delta\tau$ auf $\tau + \Delta\tau$. Nur Stöße, die mehr als τ vom vorigen Abstand haben, werden normal gezählt. Statt n wirklich vorhandenen Stößen werden also nur n' gezählt, dabei ist [vgl. z. B. Volz (2)]

$$n' = n_0 \cdot e^{-n \cdot \tau}. \tag{7}$$

In unserem Falle ist die Trennzeit $\tau =$ Entladungszeit des Thyratrons $t +$ Wiederaufladezeit des Kippkreises (etwa $R_2 \cdot C_2$). Man müßte demnach erwarten, daß auch der gemessene Strom i' um den Faktor $e^{-n \cdot \tau}$ geringer ist als der aus den Gleichungen (4), (5) und (6) berechnete Strom i, also

$$i' = i \cdot e^{-n \cdot \tau} = \frac{n \cdot \left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right)(V_a - V_B)}{1 + \frac{C_2}{C_1} + \frac{t}{R_2 \cdot C_1} + n\left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right) \cdot R_1} \cdot e^{-n \cdot R_2\left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right)}. \tag{8}$$

Gleichung (8) gibt also den Zusammenhang zwischen dem Strom im Zählkreis und der Zahl der diesem zugeführten Stöße wieder. Die Trennzeit des Zählrohrs ist noch nicht berücksichtigt. In Wirklichkeit sind bei der beschriebenen Thyratronmeßanordnung die Verhältnisse sicher noch etwas anders (vgl. Fig. 5). Der oben be-

Fig. 5. a) Brenndauer. Stoßbeginn in a kann die Brenndauer verlängern, entsprechend wird auch τ verlängert. b) Zeitdauer bis zur Erreichung der Zündspannung an C_2. Stöße innerhalb b werden nicht gezählt. c) Nach $(b + c)$ ist C_2 praktisch wieder aufgeladen. Stöße, die innerhalb c einsetzen, tragen nur mit verringertem Ladungstransport zum Strom bei. τ wird auf $\tau + \Delta\tau$ verlängert.

schriebene Fall stellt nur einen Grenzwert der wirklichen Verhältnisse dar. Man muß folgende Fälle unterscheiden:

Fall a. Folgen 2 Stöße noch innerhalb der Entladungszeit des Thyratrons aufeinander, so kann manchmal – wenn nämlich der Stoß erst kurz vor Ende der Entladung auftritt – die Brenndauer des ersten Stoßes vergrößert werden. Es findet dadurch ein zusätzlicher Ladungstransport statt. Dieser ist allerdings im Vergleich zum vollen Ladungstransport $\left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right) \cdot (V_a - V_B)$ des normalen Stoßes klein, so daß die zusätzlichen Ströme kaum merklich sind.

Fall b. Setzt ein Stoß erst nach der Brennzeit des Thyratrons ein, aber noch bevor die Spannung an C_2 wieder die Zündspannung des Thyratrons erreicht hat, so wird er im allgemeinen gar nicht gezählt. Da der Unterschied zwischen Brenn- und Zündspannung nicht sehr groß ist, gehen hier nur wenige Stöße verloren.

Fall c. Setzt der Stoß ein, nachdem die Zündspannung an C_2 erreicht, aber noch bevor C_2 wieder voll aufgeladen ist, so findet eine Entladung statt, bei der aber nicht die volle Ladung transportiert wird, sondern nur ein mehr oder weniger großer Bruchteil. Dieser Mehrstrom wird bei kleinen Stoßzahlen gering sein, aber bei steigender Stoßzahl immer mehr gegenüber dem normalen Strom in Formel (8) in Erscheinung treten. Die Übereinstimmung der Formel (8) mit den gemessenen Werten und der Geltungsbereich der Formel geht aus der Fig. 6 hervor. Diese zeigt als ausgezogene Kurve die nach Formel (8) errechnete Abhängigkeit von i von der Stoßzahl. Der Einfluß des Nenners macht für $R_1 = 2000\,\Omega$ z. B. bei $n = 60000$ St./min bei Kurve H ungefähr 3 Proz. aus. Als Abszisse ist in Fig. 6 das Produkt $n \cdot \left(C_2 + \frac{t}{R_2}\right) = N$ aufgetragen. Dieser Maßstab gestattet, die einmal errechnete universelle Kurve für i einfach durch Maßstabsveränderung um den Faktor $C_2 + \frac{t}{R_2}$ in jede der spe-

ziellen Kurven für die einzelnen C_2 überzuführen, oder umgekehrt. Zum Vergleich der errechneten mit den gemessenen Kurven sind in der Fig. 6 von jeder der gemessenen Kurven einige Meß-

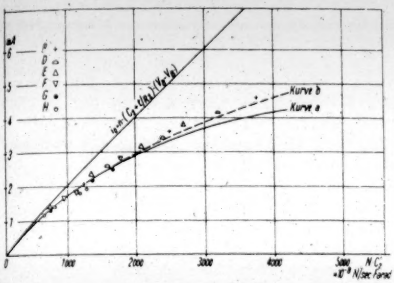


Fig. 6. Ermittlung der Korrekturgrößen.
$B+$; $D\square$; $E\triangle$; $F\triangledown$; $G\bullet$; $H\circ$

punkte aufgetragen unter Berücksichtigung der Stoßzahlenverminderung durch die Trennzeit des Zählrohrs. Man sieht, daß zwischen Formel (8) und den Meßwerten gute Übereinstimmung besteht bis etwa $N = n \cdot C_2' = 2200 \cdot 10^{-8}$ St./sec · Farad; d. h. bei $C_2 = 0{,}52\ \mu$F bis 2640 St./min, bei $C_2 = 0{,}00485\ \mu$F bis 66000 St./min. Bei noch größeren N sind die gemessenen Stromstärken höher als die errechneten, wie man dies nach den obigen Überlegungen (Fall a und vor allem Fall c) erwarten muß. Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse im Falle $C_2 = 0$, entsprechend $C_2' = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ F. Die in Fig. 5 dargestellten Verhältnisse vereinfachen sich dann auf den Fall einer einheitlichen Trennzeit $\tau = t$.

Aus Formel (7) folgt, wie Volz (2) gezeigt hat, daß die meßbare Stoßzahl N ein Maximum aufweist bei

$$N_{\max} = \frac{1}{e \cdot \tau}. \tag{9}$$

Man müßte also auch bei dem beschriebenen Gerät ein Maximum des Stromes finden können. Um dies zu überprüfen, wurde durch Annäherung eines starken γ-Präparates an das Zählrohr die Stoßzahl ständig erhöht. Es wurde dabei für alle C_2 (und auch $C_2 = 0$) ein Maximum des Stromes gefunden. Dies lag aber bei beträchtlich höheren Stoßzahlen, als man nach Formel (7) erwarten sollte. So würde man für den Fall B ($C_2 = 0{,}21\ \mu$F) die maximale Stromstärke bei etwa 6000 St./min erwarten, tatsächlich tritt sie erst bei mehr als 50000 St./min auf. Das Maximum ist auch nicht ausgeprägt, sondern sehr breit.

Wenn man das beschriebene Gerät zur Messung großer Stoßzahlen heranzieht, ist es erforderlich, die Trennzeit T des verwendeten Zählrohrs zu kennen. Bei den obigen Überlegungen ist diese noch nicht berücksichtigt. Die Trennzeit des zu den vorliegenden Messungen verwendeten Zählrohrs wurde mit dem Kathodenstrahloszillographen bestimmt; sie war $1 - 2 \times 10^{-4}$ sec. Von den primären N_0 Stößen gelangen nur $n = N_0 e^{-N_0 \cdot T}$ Stöße zum Zählkreis. Man erhält also schließlich für den Strom I als Funktion der wirklichen primären Stoßzahl

$$I = \frac{N_0 \cdot e^{-N_0 T} \cdot C_2' \cdot (V_a - V_B)}{1 + \dfrac{C_2'}{C_1} + N_0 e^{-N_0 \cdot T} \cdot C_2' \cdot R_1} \cdot e^{-N_0 \cdot e^{-N_0 \cdot T} \cdot R_2 C_2'}. \tag{9}$$

Einfügung bei der Korrektur (eingegangen 5. Oktober 1944):

In einer brieflichen Mitteilung schlug Herr Dr. A. Trost vor, die durch die Wiederherstellungszeit des Kippkreises entstehende Stromverminderung folgerdermaßen zu erfassen:

Nach einer Zeit Θ nach dem Löschen der Entladung im Thyratron ist die Stromstoßgröße $S = S_0 \cdot (1 - e^{-\Theta/R_2 C_2})$. Nun ist die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Zeit Θ nach dem Löschen der Entladung kein zweiter Stoß erfolgt

$$W(\Theta) = e^{-n \cdot \Theta};$$

die Wahrscheinlichkeit, daß in weiteren $d\Theta$ der zweite Stoß erfolgt ist dann

$$-\frac{dW(\Theta)}{d\Theta} \cdot d\Theta = n \cdot e^{-n \cdot \Theta} d\Theta.$$

Somit erhält man als mittlere Stoßgröße

$$\bar{S} = S_0 \frac{\int_0^\infty (1 - e^{-\Theta/R_2 C_2}) \cdot n \cdot e^{-n\Theta} d\Theta}{\int_0^\infty n \cdot e^{-n\Theta} d\Theta} \cdot \frac{S_0}{1 + n \cdot R_2 C_2}.$$

Gleichzeitig wurde vorgeschlagen, die durch die Brenndauer des Thyratrons hervorgerufene Stoßzahlenverminderung statt durch die Volzsche Gleichung durch $n' = \dfrac{n}{1 + n \cdot t}$ zu erfassen (vgl. hierzu z. B. Maier-Leibnitz [15]). Damit würde die Gleichung (8) durch

$$i' = \frac{n \cdot (C_2 + t/R_2) \cdot (V_a - V_B)}{1 + \dfrac{C_2 + t/R_2}{C_1} + n \cdot (C_2 + t/R_2) \cdot R_1} \cdot \frac{1}{1 + n \cdot R_2 C_2} \cdot \frac{1}{1 + n \cdot t} \tag{10}$$

oder $$i' \approx \frac{n \cdot C_2' \cdot (V_a - V_B)}{1 + \frac{C_2'}{C_1} + n \cdot C_2' \cdot R_1} \cdot \frac{1}{1 + n R_2 \cdot C_2'}$$

ersetzt werden. Diese Kurve ist als Kurve *b* in Fig. 6 eingezeichnet.

Herrn Dr. Trost danke ich für die Erlaubnis zur Bekanntgabe dieser Mitteilung.

5. Praktische Ausführung des Geräts

In der praktischen Ausführung sind die Kapazitäten C_2 durch einen Drehschalter wahlweise einstellbar, so daß je nach der Stoßzahl die Kapazität gewählt werden kann, für die der Strom gerade geeignet groß, z. B. um 1 mA ist. Dabei soll man beachten, daß zu genaueren Messungen bei höheren Stoßzahlen die kleineren Kapazitäten vorzuziehen sind. Als Meßinstrumente können Mavometer, Multavi- oder ähnliche Instrumente verwendet werden; in besonderen Fällen kann direkt ein Milliampereschreiber eingeschaltet werden. Wie in der Schaltung angegeben, kann zur Messung geringer Stoßzahlen ein Zählwerk an die gewohnte Stelle (z. B. im Aufladekreis von C_2) eingebaut werden. Die Stromanzeige ist dann allerdings infolge des Widerstandes des Zählwerks verändert. Exakte Strommessungen können deswegen nur bei ausgeschaltetem Zählwerk vorgenommen werden. Das Zählwerk kann durch den Schalter S_1 kurzgeschlossen werden.

Die Stromanzeige ist natürlich statistischen Schwankungen unterworfen. Es ist naheliegend, diese durch Vergrößerung der Einstellzeit des Kreises 1 zu verringern. Für kleine und mittlere R_1 ist die Stromanzeige in der Tat unabhängig von R_1, wie auch aus der Formel hervorgeht. Für größere R_1 (etwa 5000 Ω) bleibt die Stromanzeige aber etwas hinter dem erwarteten Wert zurück. Dieser Befund findet seine Erklärung in einer gewissen Leitfähigkeit der verwendeten Elektrolytkondensatoren. Für eine hier verwendete Type von 1000 μF wurde der innere Widerstand R_1 zu etwa 50000 Ω bestimmt. Bei größeren R_1 kann der Widerstand des Kondensators also nicht mehr gegen R_1 vernachlässigt werden. Da mit größeren R_1 aber auch die Meßzeiten ansteigen, ist es zweckmäßig, R_1 nicht größer als etwa 2000 Ω zu machen. Bei den vorliegenden Messungen war $R_2 = 1800\,\Omega$. Infolge der Verschiedenheit der verwendeten Kondensatortypen ist es empfehlenswert, für große n jeweils eine einmalige Eichung des Geräts im Anschluß an die allgemeiner gültigen Kurven, etwa unterhalb 2000 · 10^{-8} St./sec · Farad vorzunehmen.

Zur Auswertung der Messungen mit dem obigen Gerät bedient man sich am einfachsten eines Kurvenblattes nach Art der Fig. 4, aus dessen Kurven ohne weitere Umrechnung d wahre Stoßzahl entnommen werden kann. Liegt ein solches nicht vor, so kann man sich dieses leicht aus der ganz universellen Kurve der Fig. 6 herstellen. Man erhält zunächst für die einzelnen C_2 die Kurven $i' = i(n, C_2)$, die den Zusammenhang zwischen dem gemessenen Strom und der im Zählkreis auftretenden Stoßzahl n ergeben. Die wahre Stoßzahl N_0 entnimmt man dann einer für die Trennzeit T des verwendeten Zählrohrs aufgezeichneten Kurve $n = N_0 \cdot e^{-N_0 \cdot T}$.

Literaturverzeichnis

1) Rehbein, Chem. Techn. **15**, 29, 1942.
2) Volz, Zeitschr. f. Phys. **93**, 539, 1935.
3) Trost, Die Entwicklung des Zählrohrs zum werkstattgerechten Prüfgerät, Berlin 1940 (Habilitationsschrift T. H. Berlin); Zeitschr. f. Phys. **117**, 257, 1941.
4) Curtiss, Journ. Res. Nat. Bur. Stand. **25**, 369, 1940.
5) Arend und Schmitz, Zeitschr. techn. Phys. **24**, 188, 1943.
6) Van der Velden und Endt, Physica **9**, 41, 1942.
7) Gingrich, Edgerton und Evans, Rev. Scient. Instr. **7**, 450, 1936.
8) Teichmann, Physik. Zeitschr. **35**, 299, 1934.
9) Weiß, Physik. Zeitschr. **40**, 34, 1939.
10) Wynn-Williams, Proc. Roy. Soc. Lond. A **132**, 295, 1931.
11) Getting und Stevenson, Rev. Scient. Instr. **7**, 425, 1936.
12) Forsman, Physik. Zeitschr. **40**, 34, 1939.
13) Reich, Rev. Scient. Instr. **9**, 222, 1938.
14) Jaeger und Kluge, Zeitschr. f. Instr. **52**, 229, 1932.
15) Maier-Leibnitz, Physik. Zeitschr. **43**, 333, 1942.

Forschungsinstitut der medizinischen Fakultät der Reichsuniversität Straßburg, Abt. Physik, 6. Mai 1944.

(Eingegangen 1. August 1944; endgültige Fassung 5. Oktober 1944)

Über innermolekulare Sensibilisierung von Leuchtstoffen

Von R. Tomaschek[1])

Mit Fig. 1 und 2 auf Tafel VI zwischen S. 126/27

Zusammenfassung

Es wird auf die Möglichkeit einer innermolekularen Sensibilisierung fluoreszierender Moleküle für bestimmte kurzwellige Erregungsbereiche hingewiesen und an einem Beispiel die Wirkung des Einbaus eines sensibilisierenden Atoms gezeigt.

In den nachleuchtenden Phosphoren erfolgt vom Ort der Absorption zum Ort der Emission eine Energieübertragung[2]), die insbesondere auch in Sensibilisierungseffekten sich schon frühzeitig bemerkbar machte[3]). Die für diese Erregungs- und Leuchtvorgänge maßgeblichen Volumteile des festen Körpers können als Makromoleküle mit einem einheitlichen, quantenmechanisch zusammenhängenden Energiefeld betrachtet werden (Phosphoreszenzzentrum). Dieser Zusammenhang wird in vielen Fällen durch die Kristallstruktur dieser Volumteile herbeigeführt (Kristallphosphore), es scheint aber in manchen Fällen eine kompliziertere chemische Struktur zugrunde zu liegen, wie etwa in den Lenard-Phosphoren.

Diese Erkenntnisse führten zu der Problemstellung, ob es nicht möglich wäre, ein an und für sich fluoreszenzfähiges Molekül durch Einbau eines bestimmte Wellenlängen absorbierenden Bestandteils, für diese Wellenlängen besonders erregbar zu machen. Stellt man sich die Aufgabe, für ein möglichst eng begrenztes Wellenlängengebiet diese Forderung zu erfüllen, so liegt es nahe, die bevorzugte Absorption gewisser enger Wellenlängengebiete durch seltene Erden zur Energieaufnahme zu benutzen und die so aufgenommene Energie auf ein gekoppeltes System zu übertragen, dessen Emissionseigenschaften in breiten Grenzen wandelbar sind. Es könnten z. B. Salze Seltener Erden mit fluoreszierenden organischen Säuren brauchbare Systeme darstellen.

Als konkretes Problem wurde die Verstärkung der Erregung durch die Wellenlänge des *Hg* bei 313 mμ gewählt: Nach Tomaschek und Mehnert[4]) zeigt das Gadolinium^{+++}-Ion in der Umgebung von 313 mμ eine Absorption, die auch zu einer ultravioletten Fluoreszenz des Gd^{+++} im gleichen Spektralgebiet führt. Das *Gd* besitzt nur eine rein ultraviolette Fluoreszenz, so daß es die sichtbare Fluoreszenz der gekoppelten organischen Leuchtstoffe bei der Untersuchung nicht stört. Es war dies ein weiterer Grund, gerade dieses Element zu wählen. Als organische Komponenten kommen zunächst solche in Frage, die keine starke Eigenabsorption im UV zeigen, damit nicht durch Sekundäreffekte die gesuchte Wirkung verdeckt wird. Es wurden nun die Gadoliniumsalze mehrerer organischer Säuren hergestellt, und zwar von Adipinsäure, Bernsteinsäure, Salizylsäure, Benzoylbenzoesäure, Coronensulfosaurem Natrium, Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure. Zur näheren Untersuchung kamen, da die chemische Definition der übrigen Salze noch nicht genügend festgestellt war, zunächst Adipinsäure, Bernsteinsäure und Salizylsäure. Alle drei Säuren leuchten im UV-Licht erregt gut mit blauvioletter Farbe. Von den Gadoliniumsalzen leuchten das der Bernsteinsäure und der Adipinsäure heller, das der Salizylsäure schwächer als die Säuren bei Erregung mit einem Quarzbrenner der Quecksilberlampe von Osram Hg Q 500.

Bemerkenswert ist nun die Erregungsverteilung, die in der Weise untersucht wurde, daß das Licht der Quarzquecksilberlampe durch ein Prisma zerlegt, scharf in Linienform auf den in einem Schiffchen ausgebreiteten Pulvern abgebildet wurde. Das entstehende sichtbare Fluoreszenzspektrum wurde mit einem photographischen Apparat aufgenommen. Um zu vermeiden, daß das UV-Licht der erregenden Lichtquelle die Ergebnisse fälscht, wurde ein 2 mm dickes Filter GH 4 von Schott vor das Objektiv geschaltet. Dieses Filter hält auch eine etwaige UV-Strahlung des Gadoliniums ab.

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, tritt der erwartete Sensibilisierungseffekt tatsächlich ein. Die Gadoliniumsalze zeigen eine deutliche Bevorzugung des blauvioletten Leuchtens des organischen Bestandteils für das vom Gadolinium-Ion absorbierte Gebiet von 313 mμ.

Zur Kontrolle hergestellte Neodymsalze zeigten nur sehr schwaches Leuchten. Bei sämtlichen Neodymsalzen war die Erregung durch 366 mμ stärker als die durch 313 mμ.

Wie die Übertragung der vom Gd^{+++} aufgenommenen Energie auf den organischen Mole-

1) Herrn Prof. R. W. Pohl zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

2) R. Tomaschek, Sitzungsber. Ges. Naturw., Marburg/Lahn **63**, 119, 1928. Später ist diese Erkenntnis von Riehl auf die Kristallphosphore übertragen worden.

3) R. Tomaschek, Ann. Phys. **75**, 142, 1924.

4) Ann. Phys. **29**, 306, 1937.

külteil erfolgt, läßt sich ohne genaue Messung des gegebenenfalls durch das Gadolinium direkt emittierten UV-Anteiles nicht mit Sicherheit sagen. Einen Wegweiser für die Deutung bietet aber die Beobachtung, daß die Sensibilisierung nur dann wirksam zu sein scheint, wenn eine, wenn auch schwache Erregbarkeit des rein organischen Komplexes durch Licht der Wellenlänge 313 mμ noch vorhanden ist. Es dürfte also eine innere Resonanz notwendig sein; die gegebenenfalls durch innere Strahlungsübertragung wirksam wird.

Herrn cand. phys. Amberger möchte ich für die Durchführung der Aufnahmen danken.

München, 18. März 1944. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 4. September 1944)

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1. — Druck: Bibliographisches Institut AG. — Printed in Germany.

(Fortsetzung von 2. Umschlagseite)

sowie vor allem auf eine hohe Elektronenbeweglichkeit zurückgeführt. Letztere ist sehr hoch, da man sich bei den im Bogen herrschenden Temperaturen von 8000 bis 10000° entsprechend einer mittleren Elektronengeschwindigkeit von rund 1 eV gerade im Minimum der Ramsauer-Querschnitte für Elektronen gegen Edelgase befindet. Neben einer vorwiegend linienhaften Emission im Roten bzw. nahen Ultraroten tritt ein intensives Kontinuum, das sich besonders über das Sichtbare und Ultraviolette erstreckt, in Erscheinung. Die sichtbare Strahlung wird im wesentlichen durch das Kontinuum bestimmt. Sie wächst rasch mit der Stromstärke an und ist darstellbar durch $L \sim J^n$, wobei für Neon $n = 2{,}35$, für Argon $n = 1{,}7$, für Krypton schwach druckabhängig $n = 1{,}6 - 1{,}8$ und Xenon gleichfalls schwach druckabhängig $n = 1{,}5 - 1{,}7$ ist. Ähnlich ist die Stromstärkeabhängigkeit des Kontinuums im Ultravioletten. Die linienhafte Ausstrahlung wächst dagegen nur etwa proportional der Stromstärke an. Die kontinuierliche Strahlung wird zurückgeführt auf Übergänge zwischen den diskreten Niveaus und den kontinuierlichen Zuständen oberhalb der Ionisierungsgrenze (Frei-gebunden-Strahlung) bzw. auf Übergänge innerhalb des Bereiches oberhalb der Ionisierungsgrenze (Frei-frei-Strahlung). Sie ist darstellbar durch $S \sim N e^{-\frac{eV}{kT}}$, wobei V gleich der effektiven Ionisierungsspannung V_i zu setzen ist. Die effektive Ionisierungsspannung ist gegenüber der der freien Atome infolge Verschmierung der dicht gelagerten oberen Terme durch Elektronenstoßverbreiterung herabgesetzt. Die linienhafte Ausstrahlung ist durch eine ganz ähnliche Beziehung angebbar, nur daß für V die Anregungsspannung der Linien eingesetzt werden muß. Die relativ hohe Intensität des Kontinuums beruht darauf, daß der Unterschied zwischen V_i und V_a bei den Edelgasen geringer ist als bei den anderen Gasen, insbesondere beim Quecksilber. Das Kontinuum wächst sehr viel steiler mit der Stromstärke an als die Linienstrahlung, weil 1) $V_i > V_a$ ist. Dieser Anteil ist gering, da der Unterschied zwischen V_i und V_a bei den Edelgasen nur klein ist; 2) die effektive Ionisierungsspannung infolge der mit der Stromstärke zunehmenden Verschmierung der oberen Terme abnimmt. Da V_i exponentiell eingeht, macht dieser Anteil sehr viel aus.

H. J. Born, N. Riehl, K. G. Zimmer, Über die Lichtausbeute bei Erregung lumineszenzfähigen Zinksulfids durch β-Strahlen. (9 Spalten.) Eingegangen am 16. Oktober 1944.

Zusammenfassung

Über die Energieausbeute bei der Erregung von Lumineszenzstoffen durch ionisierende Strahlungen lagen Messungen nur für α-Teilchen und für Kathodenstrahlen bis zu etwa 50 kV Beschleunigungsspannung vor. Diese erlauben ebensowenig wie die sich widersprechenden theoretischen Ansätze eine Extrapolation auf die Ausbeute im Gebiet harter β-Strahlung. Es wurden daher Energieausbutemessungen mit β-Strahlen von Uran X und Radiophosphor sowie mit den von Radium-γ-Strahlen erzeugten Sekundärelektronen angestellt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Energieausbeute bei β-Erregung nur wenig unter dem mit α-Strahlung gefundenen sehr hohen Wert liegt und um den Faktor 10—100 größer ist als bei Kathodenstrahlen. Dieses Ergebnis entspricht den Forderungen der Fanoschen Theorie der Kathodolumineszenz.

H. Raether, Untersuchung verschieden behandelter Steinsalzoberflächen. Teil I: Untersuchung polierter Steinsalzoberflächen mittels Elektroneninterferenzen. (7 Spalten, 10 Figuren.) Eingegangen am 14. Oktober 1944. Teil II: Untersuchung wasser- und wärmebehandelter Steinsalzoberflächen mittels Elektroneninterferenzen. (10 Spalten, 6 Figuren.) Eingegangen am 14. Oktober 1944.

H. Mahl und H. Raether. Teil III: Elektronenmikroskopische Untersuchung von behandelten Steinsalzoberflächen. (5 Spalten, 9 Figuren.) Eingegangen am 20. Oktober 1944.

Zusammenfassung

Es werden verschieden behandelte, polierte, mit Wasser angeätzte und wärmebehandelte (getemperte) Steinsalzoberflächen [(100), (110) und (111) Flächen] mit Elektroneninterferenzen und zum Teil mit dem elektronenmikroskopischen Abdruckverfahren (nach Mahl) auf ihre Kristallstruktur und ihre Rauhigkeit hin untersucht. Die polierten Flächen sind mit kleinen Kriställchen (Würfeln) bedeckt, die eine starke Orientierung nach der unterliegenden Fläche zeigen. Durch ihre Wasser- und Wärmebehandlung entstehen einkristalline Oberflächen. Während jedoch die Wasserätzung an (110) und (111) Flächen rauhe Oberflächen erzeugt, deren Zacken in Übereinstimmung mit den Kossel-Stranskischen Wachstumsbetrachtungen von (100) Flächen begrenzt sind, entstehen durch Temperung Flächen, deren Glätte den Spaltflächen gleichkommt. Durch die Wärmebehandlung verdampfen die Spitzen und Kanten der rauhen (polierten) Ausgangsfläche, so daß eine Einebnung stattfindet.

W. Bothe, H. Dänzer, W. Gentner, G. Hartwig, W. Maurer, H. Rackwitz und W. Riezler, Aufbau und Betrieb des Zyklotrons im Collège de France, Paris. (36 Spalten, 30 Figuren.) Eingegangen am 20. Oktober 1944.

Zusammenfassung

Bei der Übernahme des Pariser Zyklotrons war die Anlage noch nicht betriebsfertig. Insbesondere mußte der Sender vollkommen neu gebaut werden, während die Beschleunigungskammer keine erheblichen Änderungen zu erfahren brauchte. Am Magneten wurde ein Shimspalt eingerichtet und eine einfache Einrichtung zur selbsttätigen Konstanthaltung des Magnetstroms neu gebaut, die sich im Betrieb gut bewährte. Die Gesamtanlage ist mit ihren technischen Einzelheiten näher beschrieben. Sie wurde zunächst auf eine Deuteronenenergie von 7 eMV eingestellt. Nach ihrer Fertigstellung wurde das Augenmerk besonders auf eine gute Sondentechnik gerichtet. Die Sonden dienen zum Abfangen des Strahls zwischen den beiden D-Elektroden, wo die Stromstärke des Deuteronenstrahls erheblich größer ist als im abgelenkten Strahl. Neben verschiedenen Sonden, die ohne Störung des Vakuums in die Kammer

eingeschleust werden können, wurde auch eine Hohlsonde mit *Be*-Kopf entwickelt. In dieser Hohlsonde können Präparate direkt hinter dem mit Deuteronen beschossenen Beryllium mit schnellen Neutronen hoher Intensität bestrahlt werden. Bei dem Betrieb des Zyklotrons, der sich über eine längere Zeit erstreckte, wurde eine Reihe von Betriebserfahrungen gesammelt, die eingehend erörtert werden. Als besonders wichtige Punkte sind zu nennen: die Höhe der *D*-Elektrodenspannung, die magnetische Fokussierung und die richtige Justierung der *D*-Elektroden. Die Anlage erreichte im Dauerbetrieb eine Leistung von 8 bis 10 μA bei 7 eMV Deuteronenenergie im abgelenkten Strahl. Auf den Sonden können bis zu 40 μA abgefangen werden. Unter günstigsten Bedingungen ist eine *Be*-Sonde in ihrer Neutronenintensität einem Präparat von etwa 100 kg *Ra* + *Be* äquivalent. Diese Neutronenintensität ist aber aus geometrischen Gründen nur für schnelle Neutronen in der Hohlsonde voll ausnutzbar. Für die Bestrahlung mit langsamen Neutronen hinter Paraffin wurden die besten Bestrahlungsbedingungen am Rand der Beschleunigungskammer aufgesucht. Die außerdem ausgeführten Strahlenschutzmessungen zeigen die Notwendigkeit, derartige Anlagen mit einem möglichst allseitig geschlossenen Strahlenschutz zu umgeben, da sonst die Streustrahlung erheblich die direkte Strahlung überwiegen kann. Zum Schluß wird eine Übersicht über die ausgeführten und begonnenen kernphysikalischen Arbeiten am Pariser Zyklotron gegeben.

W. Riezler, Analyse durch Kernumwandlung. (7½ Spalten, 4 Figuren.) Eingegangen am 28. Oktober 1944.

Zusammenfassung

Es werden die Voraussetzungen beschrieben, unter denen eine Analyse durch Kernumwandlung und anschließenden Nachweis der erzeugten Aktivitäten durchgeführt werden kann. Der Gang des Verfahrens wird an Hand einiger Versuche erläutert, die durch Bestrahlung mit schnellen Deuteronen durchgeführt werden.

A. Becker, Ilsemarie Schaper und Fritz Becker, Über die Temperaturabhängigkeit der Erregungs- und Tilgungsfähigkeit der Phosphoreszenz. (16 Spalten, 17 Figuren.) Eingegangen am 30. Oktober 1944.

Zusammenfassung

Es wird die Temperaturabhängigkeit des Gesamtleuchtens und der Tilgung von ultraviolett erregten Kupfer- und Silberphosphoren im Bereich 0° bis 100° mittels der Selenphotozelle untersucht unter eingehender Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Meßanordnung und der spektralen Lichtverteilung der Phosphoremission.

Wie es schon ältere eigene Untersuchungen nahelegten, ergeben sich grundsätzliche Unterschiede im Verhalten der Kupfer- und der Silberphosphore, während der Einfluß des Grundmaterials gegenüber demjenigen des Aktivators merklich zurücktritt. Es wird ferner gezeigt, daß die Eigenschaften eines Phosphors durch rein physikalische, seine chemischen Bestandteile nicht verändernde Eingriffe — wie Druck- oder Strahleinwirkung — ebenso stark verändert werden können wie durch chemische, die Aufbauteile betreffende Eingriffe.

Bei den Kupferphosphoren ist der Temperatureinfluß weder auf die Erregungsfähigkeit des Gesamtleuchtens noch auf dessen langwellige Tilgbarkeit einheitlich. Beide können mit der Temperatur sowohl ansteigen als sinken, dies aber, soweit bisher festgestellt, stets derart, daß die Steigerung der Tilgung mit einer Abnahme der Erregungsfähigkeit und die Abnahme der Tilgung mit einem Anstieg der Erregungsfähigkeit verbunden ist. Bei den α-zerstörten Phosphoren ist stets eine Zunahme der Tilgung mit der Temperatur vorhanden. Dieses Verhalten ist unabhängig davon, ob es sich um einen Rein- oder einen Mischphosphor bezüglich des Grundmaterials handelt. Im allgemeinen ist diese Temperaturabhängigkeit nicht sehr erheblich.

Die Silberphosphore unterscheiden sich, wie es scheint, grundsätzlich dadurch, daß die Erregungsfähigkeit und die Tilgung mit wachsender Temperatur stets gleichlaufend und meist in beträchtlichem Maße abnehmen. Beim Übergang von den Rein- zu den Mischphosphoren kann dieses Verhalten mehr oder weniger ausgeprägt erscheinen. Es kann hier eine Temperaturempfindlichkeit erreicht werden, deren praktische Auswertung nahegelegt ist.

Die Gesamtheit dieser Feststellungen läßt erkennen, daß die einleitend erwähnten einfachen Vorstellungen namentlich über den Tilgungsmechanismus durch die umfassende Erfahrung nicht gestützt werden und daß es nicht zulässig ist, die Wirkung langwelliger Einstrahlung allgemein als Temperatureffekt aufzufassen. Diese Einstrahlwirkung kann, wie gezeigt, durch Temperatursteigerung des Gesamtmaterials sowohl erhöht als vermindert werden, und es scheint uns, soweit bis jetzt zu sehen, kaum annehmbar, diese Tatsache einfach durch passend gewählte Annahmen über eine Temperaturabhängigkeit der optischen Absorptionsverhältnisse, die allerdings noch zu untersuchen sein werden, deuten zu wollen.

Wie weit wir die hier am Gesamtleuchten während der Erregung beobachteten Erscheinungen dem Dauer- bzw. Momentanleuchten zuordnen müssen, ist zur Zeit nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Die Tatsache, daß die erregte Intensität in weiten Grenzen der erregenden Intensität proportional ansteigt, wie wir früher[1]) schon festgestellt hatten, und daß ein außerordentlicher Abfall des Leuchtens unmittelbar nach Unterbrechung der Erregung erfolgt, scheint uns nicht ausreichend, um auf bevorzugtes Auftreten von Momentanleuchten schließen zu müssen. Die andere Tatsache nämlich, daß besonders der stark zerstörte Phosphor bei UV-Erregung nur langsam anklingt, während er rasch abklingt, weist auf erhebliche Beteiligung des — wenn auch rasch abklingenden — Dauerleuchtens hin. Daß gerade die Tilgung zu tiefgreifenden Dauerveränderungen des Phosphors führt, wird daraus ersichtlich, daß sich der Tilgungseffekt namentlich bei den Kupferphosphoren nach Abdunkeln eines Phosphors sehr lange Zeit konservieren und beim Wiedererregen desselben noch beobachten läßt.

1) A. Becker und I. Schaper, Ann. d. Phys. **42**, 315, 1942.